UNTERSUCHUNG DES LEITFÄHIGKEITS-MECHANISMUS IN POLYURETHAN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Karl-Jens Süß
aus Bremerhaven

Göttingen 1973

UNTERSUCHUNG DES LEITFÄHIGKEITS-MECHANISMUS IN POLYURETHAN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Karl-Jens Süß
aus Bremerhaven

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. M.R. Schroeder

Korreferent: Prof. Dr. H.-U. Harten

Tag der mündlichen Prüfung: 12. 7. 1973

Zusammenfassung

Die elektrische Leitfähigkeit eines aus einem verzweigten Polyäther und einem aromatischen Diisocyanat hergestellten Polyurethans ist für ein Hochpolymer sehr groß und stark zeitabhängig. Bei Sinus- und Rechteck-Wechselspannungen im Frequenzbereich von 1 bis 10^{-5} Hz und bei Amplituden bis 400 V werden bei Temperaturen über 50 °C hohe Strommaxima nach dem Nulldurchgang der Spannung beobachtet. Die zeitliche Lage des Maximums hängt von der Frequenz und der Amplitude der angelegten Spannung ab.

Messungen des Potentials in der Probe mittels eingegossener Sonden zeigen nur nach dem Strommaximum Raumladungen vor den Elektroden. Im allgemeinen wird ein stufenförmiger symmetrischer Verlauf des Potentials in der Probe beobachtet; Bereiche kleiner Feldstärke werden durch einen Bereich hoher Feldstärke getrennt.

Bei Annahme von Protonenleitung, die zur Bildung von Radikalen vor den Elektroden führt, lassen sich die Inhomogenitäten der Leitfähigkeit sowie die beobachteten Zeitabhängigkeiten qualitativ gut beschreiben.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0039

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Probenherstellung	2
3.	Meßverfahren	7
4.	Leitfähigkeitsmessungen mit Wechselspannungen	12
4.1	Wechselspannungen bis $5 \cdot 10^{-3}$ Hz und 150 V	13
4.2	Wechselspannungen bis $5 \cdot 10^{-5}$ Hz und 400 V	18
5.	Äußere Einflüsse auf die Leitfähigkeit	20
6.	Bestimmung des Potentials in der Probe	23
6.1	Messungen mit Sinusspannungen	23
6.2	Messungen mit Rechteckspannungen	27
7.	Diskussion der Ergebnisse	31
	Literatur	38
	Graphische Abbildungen	39

1. Einleitung

Die spezifische Leitfähigkeit vieler gesättigter organischer Hochpolymerer, z.B. Polyvinylchlorid, Polyäthylen oder Polytetrafluoräthylen, ist sehr gering (1), und sie werden deshalb unter anderem hauptsächlich als elektrische Isolatoren benutzt. Relativ wenig ist über die Art der Ladungsträger und den Mechanismus des Ladungstransportes in diesen Stoffen bekannt, der zu den geringen Leitfähigkeiten von etwa $10^{-18}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ führt.

Bei einer anderen Gruppe, den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Polyacethylen, werden wesentlich größere Werte bis zu $10^{-2}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ gefunden (2). Diese hohe elektronische Leitfähigkeit wird durch konjugierte Doppelbindungen mit sich überlappenden π-Orbitalen verursacht.

Es sind jedoch nur wenige gesättigte Hochpolymere bekannt, die eine im Vergleich zu den ungesättigten Verbindungen zwar kleine Leitfähigkeit zeigen, jedoch nicht die für gesättigte Kohlenwasserstoffe typischen sehr kleinen Werte besitzen.

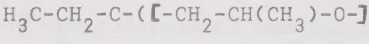
Zu diesen Stoffen gehört neben verschiedenen hochmolekularen Polyäthern (3) auch ein aus Polyäther und Diisocyanat aufgebautes vollvernetztes Polyurethan, das für vernetzte Kunststoffe eine relativ große spezifische Leitfähigkeit von $10^{-11}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ besitzt. Neben diesen hohen Werten wird an dem Polyurethan noch eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit der Leitfähigkeit beobachtet. Besonders auffällig sind diese Änderungen der Leitfähigkeit, wenn bei Gleichspannungsmessungen die Polarität der Spannung geändert wird. Es treten zum Teil mehrere Strommaxima in der ersten Stunde nach dem Umpolen der Spannung auf (4). Es ist jedoch nicht möglich, aus der zeitlichen Lage dieser Maxima konstante Werte für die Beweglichkeit der Ladungsträger zu bestimmen, da der Verlauf des Stromes nicht nur von der Spannung und der Probendicke abhängt. Vielmehr hat auch die Zeitdauer, während der die Spannung vor dem Umpolen

unverändert an der Probe lag, einen wesentlichen Einfluß auf die zeitliche Lage der Strommaxima.

Dieses ungewöhnliche Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit des Polyurethans wird in der vorliegenden Arbeit näher untersucht. Zunächst werden Messungen, mit tieffrequenten Wechselspannungen beschrieben, die die Abhängigkeit der Beweglichkeit der Ladungsträger von der Frequenz zeigen. Die sich anschließenden Leitfähigkeitsmessungen während der Polymerisation des Polyurethans und die Bestimmung des Potentialverlaufes in der Probe tragen mit zur Klärung der ungewöhnlichen elektrischen Prozesse bei, die am Schluß der Arbeit diskutiert werden.

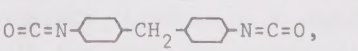
2. Probenherstellung

Das Material für die Untersuchungen ist wie bei früheren Arbeiten ein voll vernetztes Polyurethan. Aus den beiden Komponenten Desmophen 3300[1]), einem verzweigten Polyäther mit drei primären Hydroxygruppen



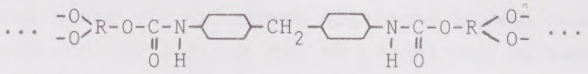
(I)

(mittleres Molekulargewicht 4000, d.h. im Mittel n=20), sowie einer äquimolaren Menge Desmodur 44[1]), einem Diisocyanat mit der Formel



(II)

entsteht durch Polyadditionsreaktion zwischen den NCO- und den OH-Gruppen der vernetzte Kunststoff



1) Handelsnamen der Farbenfabriken BAYER, Leverkusen

R ist dabei das verzweigte Polyäthermolekül.

Zur Probenherstellung muß zunächst der Polyäther (I) mehrere Stunden bei 100°C im Vakuumrührer entgast und entwässert werden. Nach Abkühlung auf 50°C wird das auf die gleiche Temperatur erwärmte Diisocyanat (II) zugegeben und das Gemisch anschließend noch kürzere Zeit bei 100°C weiter unter Vakuum gerührt, bevor es durch Stickstoff-Überdruck in die Formen gefüllt wird, in denen dann der Kunststoff bei 100°C aushärtet. Auf Zusätze wie Reaktionsbeschleuniger o.ä. wurde verzichtet.

Aus früheren Messungen ist bekannt, daß die Leitfähigkeit der benutzten Polyurethane bei Temperaturen oberhalb von 50°C stark zeitabhängig wird. In diesem Temperaturbereich hat Sauerstoff einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Proben. Es mußte deshalb der Kontakt der flüssigen Komponenten und der fertigen Probe mit Sauerstoff verhindert werden.

Die übliche Methode der Kontaktierung von Hochpolymeren zur Bestimmung der Leitfähigkeit ist das Aufdampfen geeigneter Metalle. Die bei früheren Messungen (4) benutzten Proben wurden in speziellen Gießformen hergestellt, anschließend mit einer Sn-Au-Aufdampfschicht versehen und in einem Schutzringkondensator ausgemessen. Beim Entformen und Bedampfen ließ sich jedoch nicht vermeiden, daß die fertige Probe mit Luftsauerstoff und auch Wasserdampf in Berührung kam. Die beobachtete Haftung der Proben in der Gießform ist jedoch außergewöhnlich gut, und das Entformen ohne mechanische Zerstörung ist nur bei Benutzung spezieller Trennmittel möglich. Um den Kontakt der Probe mit Sauerstoff zu vermeiden und um die gute Haftung zwischen Metall und Probe auszunutzen, wurden spezielle Gießformen entwickelt, die gleichzeitig als Meßzellen benutzt werden konnten. Vergleichende Messungen zeigten keinen Einfluß der Kontaktierungsart auf die Gleichstromleitfähigkeit.

Um sicherzustellen, daß die beobachteten Ströme mit einem Ladungstransport durch die Elektroden und die Probe verbunden sind, wurde bei Kontrollmessungen eine isolierende Schicht zwischen Elektrode und Probe eingefügt. Die Elektroden der Meßzelle wurden mit 50 µ dicken und einseitig geätzten Teflonfolien beklebt. Bei Gleichspannungsmessungen bis 2 kV/cm wurden Ströme gemessen, die um den Faktor 10^5 kleiner waren als bei Proben ohne Isolierfolien. Diese Ströme sind jedoch unabhängig von Betrag und Polarität der angelegten Spannung und werden offensichtlich durch permanente Polarisationsspannungen der Isolierfolien verursacht; ihre Größe hängt nur von der Temperatur ab.

Bei Anregung mit Wechselspannungen konnten neben diesem konstanten Anteil Ströme gemessen werden, wie sie aufgrund der Kapazität des Systems Elektrode-Teflonfolie-Polymer erwartet werden. Eine Extrapolation des Stromes auf die Frquenz Null ergab ebenfalls den Wert Null.

Diese Messungen mit Isolierschichten zwischen Elektrode und Probe zeigten, daß es sich bei den untersuchten Leitfähigkeitsphänomenen des Polyurethans nicht um Absorptionsströme handelt, wie sie bei typischen Dielektrika gefunden werden, sondern daß sie mit einem Ladungstransport durch die Probe verbunden sind.

Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch eine Meßzelle ohne Schutzring. Einige Messungen sind an Meßzellen mit Schutzring durchgeführt worden; die Oberflächenströme, d.h. die Ströme in der Grenzschicht zwischen Probe und seitlicher Teflonummantelung, konnten jedoch vernachlässigt werden, so daß auf den Schutzring verzichtet wurde. Durch die Verwendung verschiedener Elektroden können Proben unterschiedlicher Dicke hergestellt werden. Die Oberfläche der Messingelektroden ist sorgfältig vernickelt und hochglanzpoliert, die Befestigung der Elektroden an die äußere Abschirmung erfolgt mit Polypropylenschrauben, die nach dem Aushärten der Probe entfernt werden. Gefüllt werden die Messzellen mit Hilfe dünner Teflonrohre, die in die Messingummantelung geschraubt und später

durch massive Teflonschrauben ersetzt werden. Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Teflon und Messing treten keine Dichtungsprobleme auf.

Bis zu drei Meßzellen können in einem thermostatierbaren Messingkasten eingebaut und gleichzeitig gefüllt werden. Damit kann der Einfluß von Parametern, z.B. der Probendicke, auf die Leitfähigkeit an Proben bestimmt werden, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden.

Da die Zeitabhängigkeit der Leitfähigkeit sehr langwierige Messungen erfordert und Proben über viele Wochen ausgemessen wurden, ist die thermische Beständigkeit des Polyurethans besonders wichtig. Obwohl das Gefäß mit den Meßzellen ständig unter Stickstoff mit leichtem Überdruck stand, um den Einfluß von Sauerstoff auf die Probe zu eliminieren, kann dieser nicht völlig ausgeschlossen werden, z.B. durch unvollständiges Entgasen der Komponenten.

Es ist bekannt, daß Polyurethane oberhalb von 180-200°C nicht stabil sind; die maximale Gebrauchstemperatur liegt bei 100°C. Kommt Polyurethan bei 120°C mit Sauerstoff in Berührung, lassen sich schon nennenswerte Oxydationsgeschwindigkeiten messen, während die Proben im Vakuum keine Änderungen der mechanischen Eigenschaften zeigen. Antipova et al. (5) konnten feststellen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von der Art des Diisocyanats abhängt, wenn die zweite Komponente, der Polyäther oder Polyester, nicht verändert wird. Die Diisocyanate lassen sich hinsichtlich ihrer Resistenz gegen Oxydation in zwei Gruppen teilen: Polyurethane aus aromatischen Isocyanaten zeigen eine wesentlich höhere thermische Beständigkeit als die Stoffe, die aus aliphatischen Diisocyanaten aufgebaut sind.

Dies hat zwei Gründe: Die Oxydation eines aromatischen Kohlenwasserstoffes ist schwieriger als die eines aliphatischen, und

außerdem wird die thermische Beständigkeit von Polyurethanen aus aromatischen Isocyanaten noch durch folgenden zusätzlichen Effekt erhöht. Nach Antipova et al. (5) bildet der Sauerstoff mit einem Kettensegment ein Peroxidradikal $RO_2^{\cdot}$, das mit dem beweglichen H-Atom am Stickstoff des Urethanmoleküls UH reagiert:

$$RO_2^{\cdot} + UH \rightarrow ROOH + U^{\cdot}$$

Diese Reaktion führt zur Bildung eines Urethanradikals $U^{\cdot}$, welches wiederum mit einem Peroxidradikal reagiert und somit die Autoxydation von Ketten verhindert:

$$U^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \rightarrow \text{Reaktionsende.}$$

Dieser stabilisierende Effekt ist nun eng verbunden mit der Beweglichkeit des H-Atoms am Stickstoff, die wiederum von der Elektronendichte am Stickstoff abhängt. Bei aromatischen Urethanen ist die Elektronendichte kleiner und damit die Beweglichkeit des H-Atoms größer als bei aliphatischen, denn durch die angrenzende Phenyl-Gruppe kommt es zu Konjugation mit den frei beweglichen Elektronen des Benzolringes. Bei aliphatischen Urethanen tritt dieser mesomere Effekt nicht auf, und gleichzeitig kann, wie erwähnt, der Wasserstoff der dem Stickstoff benachbarten Methyl-Gruppe durch das Peroxid leicht oxydiert werden. Es sei jedoch an dieser Stelle erwähnt, daß vom Standpunkt der thermischen Beständigkeit das 1,5-Naphthalendiisocyanat am vorteilhaftesten ist, denn beim benutzten 4,4-Diphenylmethandiisocyanat (Desmodur 44) sind beide Phenyl-Gruppen durch die Methylgruppe getrennt, und der mesomere Effekt ist im Verhältnis zum oben genannten Stoff kleiner. Gleichzeitig kann eine Oxydation der Methylgruppe auftreten.

Bei beginnender Oxydation, d.h. wenn die Probe mit geringen Mengen Sauerstoff in Berührung kommt, kann ein Aufbrechen der Kettensegmente infolge Autoxydation durch den mesomeren Effekt verhindert werden. Erst bei weiter fortschreitender Oxydation

werden die Kettensegmente aufgebrochen.

Es ist daher zu erwarten, daß geringe Sauerstoffspuren in der Probe die Leitfähigkeit nur während einer kurzen Zeit nach dem Aushärten verändern.

Bei zunehmender Oxydation, erkenntlich an der bräunlichen Verfärbung der Probe, steigt die Leitfähigkeit deutlich an. Besonders auffällig ist die starke Zunahme des zeitunabhängigen Anteils des Stromes. Genaue quantitative Messungen konnten jedoch nicht durchgeführt werden, da die Oxydation bei diesen Versuchen radial vom Rand der scheibenförmigen Probe her erfolgte und damit offensichtlich keine homogene Leitfähigkeit in der Probe vorhanden war.

Die in den Meßzellen unter Stickstoffatmosphäre ausgemessenen Proben zeigten nach dem Entformen keine mechanischen oder optischen Veränderungen. Der Einfluß von Sauerstoff auf diese Proben während der langen Meßzeiten kann ausgeschlossen werden.

3. Meßverfahren

Die Leitfähigkeit des benutzten Polyurethans ist für Hochpolymere verhältnismäßig groß. Die Ströme konnten mit FET-Operationsverstärkern (Modell 40J, Anolog Devices) gemessen werden, deren Eingangs-Restströme von maximal $5 \cdot 10^{-11}$A und deren Eingangswiderstand von $10^{11}\Omega$ für die Messung von Strömen bis 10^{-8}A ausreichend erscheinen.

Die vorhandenen Hochspannungsnetzgeräte (NUCLETRON Typ N1101) besitzen im gesamten Bereich von 0 - 1000 V eine ausgezeichnete Stabilität von 10^{-5}. Durch geringe bauliche Veränderungen ist die Ausgangsspannung auch durch eine externe Spannung regelbar. Die Geräte lassen sich erdfrei betreiben; sie wurden derart beschaltet, daß Ausgangsspannungen von $\pm$400 V zu erhalten waren.

Die externe Regelung erfolgt mit einem Funktionsgenerator hp 203A, der einen Frequenzbereich für Sinus-und Rechteckspannung bis herunter zu $5 \cdot 10^{-5}$ Hz besitzt. Der vorhandene Ausgang variabler Phase ist für tieffrequente Messungen von großem Vorteil.

Die Registrierung der Ströme von bis zu drei Proben zusammen mit einem Referenzsignal erfolgte mit einem XY-Schreiber. Der zur Verfügung stehende Scanner-Einschub hp17176A zum Schreiber hp7034A wurde derart erweitert, daß vier Signale gleichzeitig aufgezeichnet werden können.

Besondere Sorgfalt erforderten die Messungen des Potentialverlaufs in der Probe. Da die Proben im Labor aus zwei flüssigen Komponenten hergestellt werden, ist es möglich, zur Potentialbestimmung geeignete Sonden in der Probe einzugießen. Diese Sonden bestehen aus 20 µm starkem Platindraht, der in einer 0,7mm starken Glaskapillare zu einer 1,5 cm langen und am Ende etwa 50 µm starken Sonde unter Wärmeeinwirkung ausgezogen wird. Die blanke Platindrahtspitze ist etwa 100 µm lang. Der dicke Schaft der Sonde wird im Teflonmantel der Meßzelle eingepaßt und zusätzlich mit dem Messingmantel verklebt. Somit konnten Potentialverteilungen auch an flüssigen Substanzen gemessen werden.

An die zur Messung der Sondenspannungen geeigneten Verstärker sind hohe Anforderungen in Bezug auf minimale Eingangskapazität und hohen Eingangswiderstand bzw. kleinen Eingangs-Reststrom zu stellen. Bei einer minimalen Stromdichte von $10^{-9} A/cm^2$ (bei 300V) ergibt sich für den Querschnitt der Sondenspitze ein Strom von $2 \cdot 10^{-14} A$.

Für die Messungen geeignet erschienen Kapazitätsdioden-Brückenverstärker (ultra low bias current varactor bridge operational amplifier, model 311 ANALOG DEVICES), da der Eingangswiderstand

$10^{14}\Omega$ und der Eingangs-Reststrom $<10^{-14}$A bei einer Eingangskapazität von 2pF beträgt.

Abb. 2 zeigt das Schaltbild der Meßverstärker, von denen zwei zur Verfügung standen. Die Zuleitung zur Sonde besteht aus einem doppelt abgeschirmten, teflonisolierten Kabel, dessen innere Abschirmung zur Kompensation der Zuleitungskapazität auf das Potential der Sonde mitgeführt wird. Das Nullpotential des batteriebetriebenen Verstärkers wird durch den Transistor T_2 gesteuert. Durch die Verwendung von Transistoren hoher Durchbruchspannung können Spannungen bis $\pm$200V gemessen werden bei einer Eingangskapazität von 1,5pF. Der Eingangswiderstand bzw. der Eingangs-Reststrom konnte mit dem zur Verfügung stehenden Keithley-Elektrometer 602 nicht bestimmt werden, er ist kleiner als 10^{-14}A. Die Bandbreite des Verstärkers beträgt 30Hz, so daß schnelle zeitliche Änderungen nach Umpolen der Probenspannung noch bestimmt werden können.

Zur Prüfung, ob die Sondenmessungen die Potentialverteilung in der Probe beeinflussen, dienten folgende Kontrollversuche:

1) Bei kurzgeschlossener Probe treten keine Sondenspannungen über 1 V auf, d.h. der geringe Eingangs-Reststrom beeinflußt die Meßergebnisse nicht wesentlich.

2) Nach dem Abklingen des zeitabhängigen Anteils des Probenstromes bleiben auch die Sondenspannungen konstant. Die Meßanordnung wurde dann alle 24 Std. geändert und nicht nur die Spannung zwischen unterer Elektrode und Sonde, sondern auch die Spannung zwischen oberer Elektrode und Sonde gemessen. Da sich jedoch mit den Elektrometerverstärkern keine erdfreien Messungen durchführen lassen, wird im zweiten Fall die obere Elektrode geerdet. Wenn eine Strombelastung der Sonde durch den Verstärker aufträte, müßte die Summe der Beträge der aus beiden Messungen gewonnenen Spannungen kleiner sein als der Betrag der angelegten Spannung. Im

Rahmen der Meßgenauigkeit konnte kein Unterschied zwischen beiden Werten festgestellt werden. Es ist auch bei den geringen Stromdichten von 10^{-9} A/cm^2, die über 100 Std. nach Anlegen bzw. Umpolen der Spannung gemessen werden, keine Strombelastung der Sonden festzustellen.

3) Wird bei diesen geringen Stromdichten die Sonde über $10^7\Omega$ kurze Zeit geerdet, so ist der anschließend gefundene Wert der Sondenspannung von der Dauer des "Kurzschlusses" abhängig, steigt jedoch exponentiell mit einer Zeitkonstante von etwa 250sec auf den alten Wert. Erst bei über 40sec dauerndem Kurzschluß, wenn die Sondenspannung auf Null absinkt, werden größere Zeitkonstanten festgestellt, und es kommt zu einer länger andauernden Störung der Meßergebnisse. Bei allen Versuchsreihen wurden deshalb die Sonden nur ausnahmsweise geerdet, um eine Verfälschung des Potentialverlaufs in der Probe zu vermeiden.

Zwei Sonden befinden sich in einer Hälfte der Probe im Abstand von etwa 0,4 und 0,8 mm von der Elektrode bei 2 mm Probendicke, der seitliche Abstand zwischen den beiden Sonden beträgt 30 mm. Die genaue Lage der Sonden wird optisch bestimmt. Durch die unterschiedlichen Ausdehungskoeffizienten der benutzten Materialien kann es jedoch noch zu geringen Verschiebungen bei der Meßtemperatur von 100°C kommen. Deshalb ist zusätzlich eine Bestimmung der Lage bei 100°C und zusammengesetzter Probe erfolgt. Das flüssige Polyäther-Diisocyanat-Gemisch zeigt kurz nach dem Einfüllen in die Meßzelle nur eine geringe Zeitabhängigkeit des Stromes, und es wird auch eine lineare Abhängigkeit der Sondenspannungen von der angelegten Spannung gefunden. Unter Annahme einer konstanten Feldstärke in der Probe kann aus diesen Messungen die Lage der Sonden bestimmt und mit der optisch gemessenen verglichen werden. Die gefundenen Abweichungen blieben kleiner als 5 %; für die Auswertung wurden die elektrisch gemessenen Werte verwendet.

Nach Abklingen der Einschwingvorgänge gibt es keine Anzeichen einer Asymmetrie der Probe in Bezug auf die Polarität der anliegenden Spannung. Daher läßt sich der Potentialverlauf in der Probe aus zwei Messungen unterschiedlicher Polarität zusammen mit der bekannten Spannung an den Elektroden durch sechs Werte angeben.

Da die Meßwerte jedoch zu unterschiedlichen Zeiten erhalten werden, ist die Reproduzierbarkeit besonders wichtig. Als Kriterium für die Verwendung von Werten der Sondenspannungen aus verschiedenen Messungen dient der identische zeitliche Verlauf des Stromes bei beiden Messungen. Bei Messungen mit Wechselspannungen konnten im allgemeinen die Werte, die während einer vollen Periode registriert wurden, zur Darstellung des Potentials in einer halben Periode benutzt werden.

Die numerische Auswertung dieser Messungen ist mit Hilfe einer [illegible] Datenverarbeitungsanlage des Typs HONEYWELL H632 durchgeführt worden. Der Rechner ist mit einem Kernspeicher von 24 K Worten mit 32 bit Länge ausgestattet, zusätzlich stehen zwei Platten- und ein Magnetbandspeicher zur Verfügung. Die Dateneingabe erfolgt über den Kartenleser, die Ergebnisse werden mit dem Schnelldrucker ausgedruckt, zusätzlich können die Werte aber auch grafisch mit einem Plotter ausgegeben werden.

Die mit dem XY-Schreiber registrierten Kurven werden in Form diskreter Werte, die nicht notwendigerweise einen äquidistanten Abstand besitzen, in den Rechner eingegeben. Die Anzahl der eingegebenen Werte richtet sich nach der Feinheit der jeweiligen Kurvenstruktur. Bei der Auswertung der Messungen mit Wechselspannungen werden die eingegebenen von der Probenspannung abhängigen Werte in Zeitfunktionen umgerechnet. Aus diesen Werten werden 2^n (z.B. n = 8) äquidistante Zwischenwerte durch einen Algorithmus mit Lagrange-Polynomen berechnet. Eine Fast-Fourier-Transformation bestimmt aus diesen Werten die $2^{n-1}+1$ ersten

Fourierkoeffizienten. Anschließend werden die eingegebenen Werte mit den aus den Fourierkoeffizienten synthetisierten Werten verglichen und geprüft, wie viele Koeffizienten notwendig sind, damit die Approximation eine vorgegebene mittlere quadratische Abweichung beider Kurven unterschreitet. Die dem so bestimmten höchsten Fourierkoeffizienten entsprechende Frequenz ist dann der -3dB - Punkt einer anschließenden Butterworth-Tiefpaß-Filterung. Die nach Rücktransformation erhaltenen Kurven zeichnet der Plotter in Abhängigkeit von der Zeit oder der Spannung.

Zur grafischen Darstellung des Potentialverlaufs werden aus den berechneten äquidistanten Werten der Sondenspannungen die entsprechenden Werte für positive und negative Spannungen ausgesucht und zusammen mit dem Wert der momentanen Probenspannung Zwischenwerte nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Die geglätteten Kurven werden zusammen mit dem Verlauf des Stromes ebenfalls vom Rechner gezeichnet.

4. Leitfähigkeitsmessungen mit Wechselspannungen

Die früheren Messungen (4) der Leitfähigkeit sind hauptsächlich mit sprunghaft geänderter Gleichspannung durchgeführt worden, wobei die Spannung mindestens 10^3 sec unverändert blieb. Um zeitlich schneller verlaufende Änderungen der Leitfähigkeit zu untersuchen und die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung zu bestimmen, wurden Messungen mit Wechselspannungen im Frequenzbereich von $5 \cdot 10^{-5}$ bis 1 Hz und Amplitudenwerten bis 400 V begonnen. Diese Methode gestattet auch eine einfache Kontrolle und Reduzierung von Einschwingvorgängen. Bei periodisch wechselnder Gleichspannung ist eine Symmetrie der zeitlichen Verläufe der Ströme bei unterschiedlicher Polarität der Spannung nur schwer zu erreichen. Wie in (4) gezeigt werden konnte, besteht eine Relation zwischen dem Strom kurz vor dem Umpolen der Spannung und der zeitlichen Lage des danach auftretenden Strommaxi-

mums. Ist der Strom vor dem Umpolen groß, wird das Maximum sehr schnell erreicht, und der Strom nimmt danach stark ab. Beim nächsten periodischen Umpolen liegt deshalb das Strommaximum später, und der Strom vor dem folgenden Polaritätswechsel ist wieder größer. Diese Asymmetrie nimmt nur sehr langsam ab und läßt sich über viele Perioden nachweisen.

Die Wechselspannungsmessungen werden in zwei Bereiche gegliedert. In Abschnitt 4.1 werden Messungen bei mittleren Frequenzen ($1 - 5 \cdot 10^{-3}$ Hz) und kleinen Amplituden (bis 150 V) beschrieben, die Ergebnisse der Messungen mit tiefen Frequenzen (bis 10^{-3} Hz) und großen Amplituden (bis 400 V) sind in Abschnitt 4.2 erläutert.

4.1. Wechselspannungen bis $5 \cdot 10^{-3}$ Hz und 150 V

In Abb. 3 - 5 sind drei typische mit dem XY-Schreiber aufgenommene Strom-Spannungs-Registrierungen für verschiedene Amplituden und Temperaturen wiedergegeben. Nach dem Nulldurchgang der Spannung steigt der Strom zunächst proportional zur Spannung an. Er erreicht ein Maximum und fällt danach trotz steigender Spannung ab. Mit abnehmender Spannung wird wieder eine Porportionalität zwischen Strom und Spannung gefunden, jedoch sind dabei die Ströme wesentlich kleiner als bei steigender Spannung. Dieser Verlauf des Stromes ist nach dem Abklingen der Einschwingvorgänge unabhängig von der Polarität der anliegenden Spannung, man erhält einen symmetrischen Verlauf. Bei allen Messungen ist der Strom während des Nulldurchganges der Spannung gering. Dieser kapazitive Anteil des Stromes nimmt mit steigender Frequenz stark zu, mit zunehmender Amplitude der angelegten Wechselspannung fällt er jedoch leicht ab. Bei tieferen Temperaturen wird dieser Anteil des Stromes absolut kleiner, im Verhältnis zum maximalen Strom steigt er jedoch.

Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven ist stark abhängig von der Frequenz und dem Scheitelwert der angelegten Spannung. Bei tiefen Frequenzen (unter 10^{-3} Hz) wird das Strommaximum im Verhältnis zur Periodendauer früher erreicht, der Widerstand R_1 in dem Bereich, wo Strom und steigende Spannung proportional sind, bleibt jedoch annähernd konstant. Bei Frequenzen über 10^{-1} Hz tritt kein Maximum des Stromes bei steigender Spannung mehr auf. Der Strom bei fallender Spannung wird jedoch größer und nähert sich den bei steigender Spannung gemessenen Werten. Gleichzeitig steigt der kapazitive Anteil des Stromes, und die Kurven nähern sich einem ellipsenförmigen Verlauf.

Ähnlich ist der Einfluß des Scheitelwertes U_o der Spannung. Bei gleicher Frequenz tritt das Strommaximum um so früher auf, je größer U_o ist, es wurden aber ebenfalls nur geringe Änderungen des Widerstandes R_1 bei steigender Spannung festgestellt.

Messungen bei Temperaturen zwischen 40° und 100°C ergaben für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit 1/R in den beiden linearen Bereichen bei steigender und fallender Spannung die Beziehung

$$\frac{1}{R} \sim \exp\ (-\Delta U_R/kT\ ). \qquad \text{(III)}$$

Dabei ist T die absolute Temperatur und k die Boltzmann-Konstante. In Abb. 6 ist die Temperaturabhängigkeit grafisch aufgetragen. Diese Messungen bei $5 \cdot 10^{-3}$ Hz und 150 V Amplitude ergeben für die Aktivierungsenergien ΔU_R die Werte

$$\Delta U_{R_1} = 0{,}39 \text{ eV}$$

und

$$\Delta U_{R_2} = 0{,}42 \text{ eV}.$$

Der Wert der Aktivierungsenergie ΔU_{R_2} entspricht dem Wert, der

aus der Temperaturabhängigkeit des Stromes 10 Std. nach Umpolen der Gleichspannung gefunden wurde (4).

Die gemessenen Ströme lassen sich neben dem kapazitiven aus einem zeitabhängigen und einem ohmschen Anteil zusammensetzen. Es wird vermutet, daß es sich bei dem zeitabhängigen Anteil um einen Ionenstrom handelt (4). Bei kleinen Amplituden und höheren Frequenzen der Wechselspannung sind die Laufwege der Ionen noch so klein im Verhältnis zur Probendicke, daß sie ungehindert hin und her laufen können, der Strom steigt daher linear mit der Spannung. Erst bei größeren Spannungen und tieferen Frequenzen werden die Laufwege immer größer, und die Ionen stoßen schließlich vor Ablauf einer halben Periode an die Elektroden. Der Ionenstrom geht bis zur Umkehr der Spannung auf Null zurück, und es wird nur noch der ohmsche Anteil gemessen. Der Ionenstrom fließt während eines um so kürzeren Zeitabschnitts in jeder halben Periode, je höher die Feldstärke und je kleiner die Frequenz ist.

Die Zeit t_o bis zum Erreichen des Strommaximums hängt von der Beweglichkeit μ der Ladungsträger, der Probendicke d, der Spannung U und der Frequenz ω ab. Für konstante Spannung und geringe Ladungsträgerkonzentrationen, die das Feld nicht nennenswert stören, ist t_o gleich der Laufzeit der Ladungsträger durch die Probe

$$t_o = \frac{d^2}{\mu \cdot U} \cdot \qquad \text{(IV)}$$

Für sinusförmige Wechselspannungen der Amplitude U_o und der Frequenz ω gilt eine ähnliche Beziehung. Da die Geschwindigkeit v der Ladungsträger

$$v = \mu \cdot E = \frac{\mu \cdot U_o}{d} \sin \omega t$$

ist, ergibt sich für den Weg d, der in der Zeit t_o durchlaufen wird,

$$d = \frac{\mu \cdot U_o}{d} \int_0^{t_o} \sin \omega t \, dt,$$

und nach Integration erhält man die Beziehung

$$\tau = \frac{1}{\omega} \cdot (1-\cos \omega t_o) = \frac{d^2}{\mu \cdot U_o} . \qquad (V)$$

Die Zeit

$$\tau = \frac{1}{\omega} \cdot (1-\cos \omega t_o) \qquad (VI)$$

entspricht derjenigen Durchlaufzeit der Ladungsträger, die man beim Anlegen einer konstanten Spannung der Größe U_o erhielte.

Sind Haftstellen vorhanden, an die sich die Ladungsträger anlagern können, wird die Feldstärke eine Funktion der Zeit und des Ortes. Wie am Beispiel von raumladungsbegrenzten Strömen elektronischer Art in anorganischen Kristallen mit Haftstellen (6) gezeigt wurde, ist dann

$$\tau = 0{,}787 \frac{d^2}{\mu \cdot U_o} . \qquad (VII)$$

Werden also die Strommaxima durch Laufzeiten der Ladungsträger verursacht, muß τ proportional zur reziproken Amplitude

$$\tau \sim \frac{1}{U_o} , \qquad (VIII)$$

jedoch unabhängig von ω sein.

In Abb. 7 ist τ in Abhängigkeit von $1/U_o$ und ω aufgetragen. Während die geforderte Spannungsabhängigkeit gut erfüllt ist, ist τ nicht unabhängig von ω. Aufgetragen sind Mittelwert und Standardabweichung der auf 100 V normierten Werte für τ aus Messungen mit verschiedenen Amplituden. Abweichungen von (VIII) tragen zu der Streuung der Werte bei.

Es ist deutlich ein Anstieg von τ zu tiefen Frequenzen hin zu erkennen. Nimmt man an, daß die Beziehung (VII) gilt, so muß man aus Abb. 7 folgern, daß die Beweglichkeit μ mit abnehmender Frequenz kleiner wird. Bei Frequenzen über $2 \cdot 10^{-2}$ Hz scheint τ konstant zu sein, jedoch lassen sich oberhalb von $5 \cdot 10^{-2}$ Hz keine genauen Messungen mehr durchführen, da das Maximum des Stromes mit dem Scheitelpunkt der Spannung zusammenfällt. Als maximaler Wert für die Beweglichkeit ergibt sich nach (VII)

$$\mu = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V sec.}$$

Für $5 \cdot 10^{-3}$ Hz erhält man einen um den Faktor 3 kleineren Wert.

In Abb. 6 sind neben der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit $1/R_1$ für steigende und $1/R_2$ für fallende Spannung auch die Werte für die Beweglichkeit μ eingetragen. Diese Messungen mußten bei Frequenzen von $5 \cdot 10^{-3}$ Hz durchgeführt werden, da bei höheren Frequenzen keine auswertbaren Ergebnisse bei Temperaturen unter 60°C erhalten werden konnten. Die Abnahme der Beweglichkeit mit fallender Temperatur ist gering, aber sie genügt der Beziehung

$$\mu \sim \exp\left(-\Delta U_\mu / kT\right),$$

und es ist

$$\Delta U_\mu = 0{,}065 \text{ eV}.$$

4.2. Wechselspannungen bis $5 \cdot 10^{-5}$ Hz und 400V

Für Frequenzen unter 10^{-3} Hz und Amplituden über 200 V ändert sich der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven. Im Verhältnis zur Periodendauer werden die Einschwingzeiten länger, und es ist auch eine langsame Änderung des eingeschwungenen Zustandes zu beobachten. Abb. 19 zeigt einen typischen Verlauf des Stromes in Abhängigkeit von der Spannung lange Zeit nach Anlegen der Wechselspannung an die Probe, wenn die langsamen Änderungen zum Stillstand gekommen sind. Die zwei Bereiche, in denen der Strom linear mit der Spannung steigt bzw. fällt, werden kleiner. Während jedoch bei den vorherigen Registrierungen dem steigenden Strom ein kapazitiver Anteil überlagert ist und eine Extrapolation der Spannung auf den Wert Null einen Strom gleicher Polarität ergibt, erhält man für die Extrapolation nun einen Strom entgegengesezter Polarität. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Probenwiderstand nach dem Nulldurchgang der Spannung etwa dem entspricht, der vor dem Nulldurchgang gemessen wird, und erst bei Spannungen von über 50 V wird der Widerstand kleiner, er ist jedoch größer als bei den Vergleichsmessungen mit kleinerer Amplitude und höheren Frequenzen. Ebenso wird das Strommaximum absolut und im Verhältnis zur Periodendauer sehr spät erreicht.

An Proben, die diese sehr späten Strommaxima zeigen, ist auch der Einfluß der Probendicke auf den Verlauf des Stromes untersucht worden. Die gleichzeitige Herstellung von drei Proben unterschiedlicher Dicke (0,5 - 2 mm) geschah unter Verwendung desselben Polyäther-Diisocyanat-Gemisches und unter identischen Bedingungen beim Aushärten. Um unabhängig vom Verlauf der Probenspannung die Zeit, während der sich die Polarität der Spannung nicht ändert, variieren zu können, wird in diesem Fall mit Rechteckspannungen gemessen. In Abb. 8 ist die Zeit t_o, die bis zum Erreichen des Strommaximums nach Änderung der Polarität der Spannung benötigt wird, in Abhängigkeit vom Quadrat der Probendicke für verschiedene Frequenzen aufgetragen. Die aus Glei-

chung (IV) folgende Proportionalität zwischen beiden Größen ergibt sich jedoch erst für die tiefsten benutzten Frequenzen der Rechteckspannungen. Die Werte bei verschiedenen Frequenzen entsprechen den in Abschnitt 4.1 gemachten Beobachtungen, daß sich mit abnehmender Frequenz die Lage der Strommaxima zu größeren Zeiten hin verschiebt. Diese Frequenzabhängigkeit ist umso stärker, je dicker die Probe ist. Die ebenfalls in Abb. 8 eingetragene Abhängigkeit der Zeit t_o von der reziproken Spannung $1/U_o$ entspricht nicht exakt dem aus Gleichung (IV) folgenden Verlauf. Die Werte von t_o für kleine Spannungen sind zu klein, die eingezeichnete Kurve geht nicht durch den Nullpunkt. Die daraus mit Gleichungen (IV) und (VII) berechnete Beweglichkeit der Ladungsträger ist also in geringem Maße auch von der Spannung abhängig, und zwar sinkt sie mit wachsender Spannung. Die Werte für die Beweglichkeit liegen bei diesen Messungen im Bereich von

$$\mu = 10^{-7} \frac{cm^2}{V \cdot sec} .$$

Sich daran anschließende Messungen mit höheren Frequenzen und kleineren Amplituden der Wechselspannung zeigen nicht mehr die in 4.1 beschriebenen Resultate, während einer halben Periode wird kein Strommaximum beobachtet. Die Leitfähigkeit der Probe ändert sich offensichtlich während der Messungen. Sehr deutlich sind diese Änderungen, wenn mit den Messungen kurz nach dem Aushärten der Probe begonnen wird. Es waren deshalb Messungen der elektrischen Leitfähigkeit während des Aushärteprozesses erforderlich.

5. Äußere Einflüsse auf die Leitfähigkeit

Die Messungen wurden an drei identischen Proben durchgeführt, die unter verschiedenen elektrischen Einflüssen ausgehärtet wurden. An einer Probe wurde die Leitfähigkeit während der Polymerisation mit Wechselspannung von $5 \cdot 10^{-3}$ Hz und 400 V Amplitude gemessen, die zweite Probe blieb in der ersten Zeit kurzgeschlossen, während an der dritten 220 V-Netzspannung lag.

Vergleichsmessungen wurden an der Polyätherkomponente durchgeführt. Es werden Zeitabhängigkeiten registriert, die Ähnlichkeit mit der an Polyurethanproben gemessenen haben, jedoch sind die Abweichungen vom ohmschen Verhalten gering, wie Abb. 9 zeigt. Die spezifische Leitfähigkeit des Polyäthers beträgt

$$\sigma = 10^{-10}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$$

und stimmt mit den Werten überein, die an anderen hochmolekularen Polyäthern bestimmt wurden (3).

Ebenso wie beim Polyäther treten nach dem Einfüllen des flüssigen Komponenten-Gemisches nur geringe Zeitabhängigkeiten der Leitfähigkeit auf, die mittlere spezifische Leitfähigkeit ist gegenüber dem reinen Polyäther unverändert. Etwa 24 Std. nach Beginn der Messungen wird die Differenz der Ströme bei steigender und fallender Spannung größer, und erste Strommaxima können beobachtet werden, die im Verlauf der Messung ausgeprägter werden. Abb. 10 zeigt den Verlauf des Stromes 48 Std. (I) und 72 Std. (II) nach Beginn der Messung, die Frequenz der Wechselspannung beträgt $5 \cdot 10^{-3}$ Hz bei einer Amplitude von 400 V. Die Kurven sind stark asymmetrisch, im Nulldurchgang ist jedoch ein ähnlicher Verlauf wie bei Messungen mit kleinen Amplituden zu beobachten (Abb. 4). Das erste Maximum des Stromes entspricht offensichtlich dem bei den anderen Messungen gefundenen einzigen Maximum. Zusätzlich tritt noch ein zweites Strommaximum auf, und dieser Verlauf des Stromes entspricht dem, der aus früheren Untersuchungen (4) mit Rechteckspannungen für eine Wechselspannung zu erwarten ist. Auf-

fällig ist die Tatsache, daß sich die Lage der beiden Strommaxima innerhalb von 24 Std. stark ändert, das erste Maximum wird zu großen Zeiten hin verschoben, während das zweite Maximum des Stromes früher durchlaufen wird. Bei späteren Messungen wird, wie Abb. 11 zeigt, nur noch ein Maximum beobachtet.

7 Tage nach dem Füllen der Meßzellen wurden auch die Leitfähigkeitsmessungen an den anderen beiden Proben mit Wechselspannungen von 10^{-3} Hz und 400 V durchgeführt. Abb. 11 - 13 zeigen den unterschiedlichen Verlauf der Ströme nach Beendigung der Einschwingvorgänge. Die Leitfähigkeit der Probe II, die ohne äußere Spannung ausgehärtet wurde, ist geringer als bei Proben, die unter Feldeinwirkung polymerisierten. Auch ist die zeitliche Lage des einzigen Strommaximums früher als bei den Vergleichsmessungen; besonders spät liegt es bei der Probe III, an der vorher Netzspannung lag.

In Abb. 14 ist der Verlauf des Stromes bei einer Frequenz von 10^{-4} Hz registriert. Das sich andeutende schwache zweite Maximum des Stromes ist wahrscheinlich vergleichbar mit dem späten Maximum, das bei Messungen mit Rechteckspannungen beobachtet wurde (4).

Im Verlauf der folgenden Messungen, d.h. bis zum 21. Tag nach Herstellung der Proben, werden noch Veränderungen des zeitlichen Verlaufs der Ströme beobachtet. Die Unterschiede zwischen den Proben werden dabei geringer, jedoch die Ströme in Probe II bleiben deutlich kleiner und die Zeitabhängigkeit ist weniger ausgeprägt. Abb. 19 ist eine Strom-Spannung-Registrierung an einer Probe, bei der Messungen dann auch über längere Zeiträume hin reproduzierbare Ergebnisse zeigen.

Es konnte gezeigt werden, daß die Bedingungen, unter denen die Probe ausgehärtet wird, die Leitfähigkeit stark beeinflussen. Je früher nach dem Aushärten mit den Messungen begonnen wird und je größer Amplitude und Periode der Wechselspannung sind, um so ausgeprägter werden die Zeitabhängigkeiten der Leitfähigkeit. Ebenfalls ist es von Bedeutung, ob die Proben nach dem Aushärten

konstant auf einer hohen Temperatur, z.B. im vorliegenden Fall 100° C, gehalten werden oder ob vor Beginn der Messungen die Temperatur mehrmals in einem großen Bereich geändert wird. Die erwähnten Messungen zur Bestimmung der Beweglichkeit sind an Proben durchgeführt worden, die ohne äußere Spannung längere Zeit ausgehärtet und danach mehrere Tage wechselnden Temperaturen ausgesetzt wurden. Die Messungen wurden anschließend mit Wechselspannungen von maximal 150 V und $5 \cdot 10^{-3}$ Hz durchgeführt, und die Temperatur wurde während der Versuche häufig geändert. Die an solchen Proben gewonnenen Ergebnisse sind gut reproduzierbar. Wird jedoch die Spannung vergrößert und die Frequenz der Wechselspannung erniedrigt, treten auch an diesen Proben langsame Veränderungen des zeitlichen Verlaufs des Stromes auf, die durch die gute zeitliche Auflösung während des Nulldurchgangs bei Wechselspannungen besser beobachtet werden können als bei Messungen mit periodisch wechselnder Gleichspannung. Offensichtlich werden die sich abzeichnenden Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit durch Beginn der Messung während oder kurz nach dem Aushärten beschleunigt, und man erhält auf diese Weise schneller reproduzierbare Ergebnisse, die allerdings stärker von der Vorgeschichte abhängen.

Hinsichtlich der Leitfähigkeit kann zwischen zwei Zuständen der Probe unterschieden werden:

1) Die Aushärtung der Probe erfolgt ohne äußere Spannung, und die Messungen werden hauptsächlich mit Wechselspannungen kleiner Amplituden und mittleren Frequenzen durchgeführt. Nach dem Nulldurchgang der Spannung steigt der Strom proportional zur Spannung, zusätzlich wird ein kapazitiver Anteil beobachtet. Bei Messungen mit großen Spannungen und tiefen Frequenzen treten langsame Änderungen des eingeschwungenen Zustandes auf.
2) Die Aushärtung erfolgt mit anliegender Wechselspannung großer Amplitude und kleiner Frequenz. Nach dem Nulldurchgang der Spannung erhält man bei diesen Proben eine Strom-Spannungscharakteristik, die Ähnlichkeit mit einer quadratischen Kennlinie besitzt. Das Strommaximum wird sehr spät erreicht, bei

höheren Frequenzen und kleinen Amplituden tritt kein Maximum auf. Der Verlauf hängt stärker von der Vorgeschichte der Probe ab.

Ein Übergang vom ersten in den zweiten Zustand ist möglich, dauert jedoch sehr lange, und es werden in dieser Zeit keine reproduzierbaren Strom-Spannungs-Kurven gemessen. Ein Verlauf des Stromes ähnlich dem unter 1) beschriebenen konnte an Proben, die unter Feldeinwirkung polymerisierten, nicht beobachtet werden.

6. Bestimmung des Potentials in der Probe

Die Messung des Potentials in der Probe durch eingegossene Sonden sollte zeigen, welche Änderungen der Feldstärke zusammen mit dem Strommaximum auftreten. Außerdem sollte geklärt werden, ob die oben beschriebenen Unterschiede der Leitfähigkeit bei verschieden behandelten Proben auch eine veränderte Potentialverteilung zur Folge haben. Der direkte Vergleich zwischen Proben unterschiedlicher Leitfähigkeit war jedoch nicht möglich. Da die Proben mit den Sonden bei 100° C ausgehärtet werden, besteht die Gefahr, daß bei Abkühlung die Sonden durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten brechen. Die Temperatur blieb deshalb während der Messungen konstant 100° C. Um die unter diesen Bedingungen auftretenden langsamen Änderungen der Leitfähigkeit zu vermeiden, lag während und nach dem Aushärten eine Wechselspannung von 10^{-3} Hz und 400 V Amplitude an der Probe. Durch Messungen in dieser Zeit kann jedoch ebenfalls der Einfluß der Spannung auf die Leitfähigkeit bestimmt werden.

6.1 Messungen mit Sinusspannungen

Nach dem Einfüllen der flüssigen Komponenten ist die Feldstärke in der Probe konstant, die Sondenspannungen ändern sich linear mit der äußeren Spannung. Kurze Zeit nach dem Aushärten, wenn die ersten Strommaxima auftreten, werden die Werte größer, und starke Zeitabhängigkeiten kennzeichnen den Verlauf der Sondenspannungen. Die Auswertung der ersten Messungen ist jedoch nicht möglich. Die Dif-

ferenzen zwischen entsprechenden Werten zweier aufeinanderfolgender Perioden der Wechselspannung sind zum Teil sehr groß, zusätzlich ist die Zusammenfassung von Werten bei positiver und negativer Spannung durch die starken Asymmetrien des Stromes problematisch.

Abb. 15 - 18 zeigen erste Ergebnisse, die über einige Perioden reproduzierbar sind. Der Verlauf des Stromes in Abb. 15 ist vergleichbar mit den in Abb. 11 aufgetragenen Werten. Die Bedingungen beim Aushärten waren für beide Proben gleich, nur ist diese Messung etwas früher durchgeführt und die Ströme sind noch größer als in Abb. 11. In Abb. 16 und 17 sind die Sondenspannungen in Abhängigkeit von der Spannung an der Probe aufgetragen. Die gestrichelt eingezeichnete Gerade zeigt den Verlauf für den Fall eines homogenen Feldes in der Probe. Charakteristisch für diese Messungen kurz nach dem Aushärten sind die starken Änderungen der Sondenspannungen zur Zeit des maximalen Stromes. Für die nahe der Elektrode sich befindende Sonde 1 beginnt die Zunahme in der positiven und die Abnahme der Spannung in der negativen Halbwelle der Probenspannung exakt zum Zeitpunkt des Strommaximums; die Spannungsänderung der Sonde 2, die weiter von der Elektrode entfernt ist, beginnt früher und ist abgeflachter.

Bei kleiner werdender äußerer Spannung nehmen beide Sondenspannungen unabhängig von der Polarität etwa linear dazu ab.

In Abb. 18 ist die aus diesen Messungen abgeleitete Potentialverteilung aufgetragen. In der linken Hälfte sind die Spannung als gestrichelte Kurve und der Strom als durchgezogene Kurve in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Zeit ist dabei Ordinate und links eingezeichnet. Spannung und Strom sind gemeinsam auf der Abszisse nach links aufgetragen, der gemeinsame Nullpunkt liegt rechts. Die rechte Hälfte gibt die Potentialverteilung in der Probe während einer halben Periode der äußeren Wechselspannung wieder. Der Parameter der eingetragenen 33 Kurven ist die Zeit. Die Abszisse ist die Entfernung von der Kathode, d.h. die Anode ist der Ort X = 2 mm. Aufgetragen ist die Spannung in der Probe in Bezug auf das Nullpotential der Kathode. Die Skalierung der Ordinate befindet

det sich rechts an der Zeichnung. Der Nullpunkt der Ordinate ist für verschiedene Kurven jeweils verschoben und identisch mit dem Wert der Kurve für den Ort X = 0, der Kathode. Die Lage dieses Nullpunktes wird bestimmt durch die Zeit, zu der die aufgetragene Potentialverteilung gefunden wird, und für die die Ordinate der linken Bildhälfte gilt. Die Lage der Sonden ist durch Kreise auf der Abszisse angedeutet. Für diese zusammen mit den bekannten Spannungen an den Elektroden sechs Werte wird eine geglättete Kurve berechnet und vom Rechner auch gezeichnet (vgl. Abschnitt 3).

Die Auswertung dieser Messungen wird erschwert durch die vorhandene Asymmetrie des Stromes. Da der Verlauf der Sondenspannungen direkt von der Lage der Strommaxima abhängt, führt die Bestimmung des Potentialverlaufes mit Werten, die zu gleichen Zeiten nach dem Nulldurchgang bei positiver und negativer Probenspannung liegen, zu falschen Ergebnissen. Alle zu dieser Zeit nach dem Aushärten registrierten Strom-Spannungs-Kurven zeigen jedoch diese Asymmetrie, und es war daher notwendig, die bei negativen Spannungen gemessenen Werte des Stromes zusammen mit denen der Sondenspannungen derart zu verschieben, daß die Abweichungen zwischen Strömen bei verschiedener Polarität der Spannung minimal werden. Die zu gleichen Zeiten in beiden Halbwellen liegenden Werte haben dann auch relativ zu den Strommaxima die gleiche Lage. In Abb. 15 - 17 sind die gemessenen Werte eingetragen, die Bestimmung des Potentialverlaufes in Abb. 18 ging jedoch von den umgerechneten Werten aus.

Kurz nach dem Nulldurchgang der Probenspannung steigt das Potential in der Probe mit zunehmender Entfernung von der Kathode etwa linear an. Vor der Anode ist ein Abknicken der Kurven zu beobachten, d.h. dort ist die Feldstärke deutlich größer. Bis zum Zeitpunkt des maximalen Stromes nimmt die Feldstärke vor der Anode und auch vor der Kathode linear mit der Probenspannung zu. Danach ändert sich der Verlauf der Feldstärke erheblich. Vor der Anode können rasch größere Werte gemessen werden, vor der Kathode ist jedoch eine starke Abnahme zu verzeichnen. Bei fallender Probenspannung ist die Feldstärke dann vor beiden Elektroden gleich und nimmt proportional

zur Spannung ab (obere Hälfte in Abb. 18).

In der Mitte der Probe ist die Feldstärke in der ganzen Zeit relativ klein, zum Teil treten negative Werte auf. Es ist jedoch möglich, daß diese Werte nicht den wahren Verlauf zeigen. Eine Asymmetrie des Feldes in der Probe, die über viele Perioden der äußeren Wechselspannung erhalten bleibt, kann z.B. die mögliche Ursache für den unterschiedlichen Verlauf des Stromes bei positiver und negativer Spannung sein. Da mit den Sonden nur in einer Hälfte der Probe gemessen wird, erhält man in diesem Fall besonders für den Potentialverlauf in der Mitte der Probe größere Fehler.

Interessant an diesen Messungen kurz nach dem Aushärten der Probe ist besonders die Erhöhung der Feldstärke vor beiden Elektroden nach dem Strommaximum. Dieser Verlauf des Potentials ändert sich während der nächsten Zeit beträchtlich. Erwähnenswert ist die Beobachtung, daß die starken Änderungen des Potentials besonders von Sonde 1 zur Zeit des maximalen Stromes schwächer werden. Gleichzeitig nehmen die Werte beider Sondenspannungen zum Teil erheblich ab.

Die in Abb. 19 - 22 dargestellten Ergebnisse sind lange Zeit nach dem Aushärten gewonnen. Der Strom in Abb. 19 zeigt den bei diesen Spannungen (10^{-4} Hz und 400 V) typischen symmetrischen und über lange Zeit reproduzierbaren Verlauf, der Betrag ist auf Werte unter 10^{-6} A gesunken.

Die Werte der Sondenspannungen (Abb. 20 und 21) sind jetzt kleiner als im Fall eines homogenen Feldes, für Sonde 1 liegen sie unter 5 V. Es können noch Änderungen der Sondenspannungen während des Strommaximums beobachtet werden, jedoch ist eine eindeutige Zuordnung zur Lage des Maximums, wie sie in Abb. 16 zu sehen ist, nicht mehr möglich. Der Potentialverlauf in Abb. 22 zeigt dementsprechend keine wesentlichen Änderungen zu diesem Zeitpunkt. Typisch ist die kleine Feldstärke vor den Elektroden, in der Probenmitte werden dagegen größere Werte gefunden. In der oberen Hälfte von Abb. 22 ist bei fallender Probenspannung diese Differenz noch größer.

In der Zeit nach dem Aushärten, in der sich die aus Gleichung (V) bestimmte Leitfähigkeit von $\mu = 2 \cdot 10^{-6}$ cm^2/V sec (Abb. 15) auf Werte bis $\mu = 4 \cdot 10^{-7}$ cm^2/V sec (Abb. 19) erniedrigt, werden auch für den Potentialverlauf wesentliche Veränderungen beobachtet. Die anfänglich starken Raumladungen vor den Elektroden, die typisch für Proben kurz nach dem Aushärten sind, treten nicht mehr auf, und das Potential nähert sich einem stufenförmigen Verlauf.

Die mit Sinusspannungen gemessenen Änderungen dieses Potentials sind zu klein, um Aussagen über die möglichen Prozesse zu machen, die zu dem späten Strommaximum führen. Bei den folgenden Messungen mit Rechteckspannungen treten jedoch stärkere Änderungen im Potentialverlauf zum Zeitpunkt des maximalen Stromes auf, die eine bessere Interpretation der Ergebnisse ermöglichen.

6.2 Messungen mit Rechteckspannungen

Wie schon in Kapitel 4 erwähnt, ist bei periodischen Rechteckspannungen nur schwer ein von der Polarität der Spannung unabhängiger zeitlicher Verlauf des Stromes zu erhalten. Da jedoch eine Beziehung zwischen dem Strom kurz vor der Polaritätsänderung und der zeitlichen Lage des Maximums bekannt ist (4), kann die Asymmetrie des Stromes vermindert werden, wenn der Zeitpunkt des Polaritätswechsels durch den Betrag des Stromes bestimmt wird. Bei den folgenden Versuchen ist deshalb die Spannung manuell geändert worden, wenn der Strom einen vorgegebenen Wert von $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ A unterschritt. Dieser Wert wird etwa 12 Stunden nach dem Umpolen der Spannung erreicht, d.h. es wurde bei einer mittleren Frequenz von 10^{-5} Hz gemessen.

Zur genauen Bestimmung des Potentialverlaufs mit Rechteckspannungen bei diesen tiefen Frequenzen müssen die langsamen Änderungen der Leitfähigkeit, die nach dem Aushärten beobachtet werden, abgeklungen sein. Diese Messungen werden deshalb erst dann durchgeführt, wenn vorhergehende Messungen mit Sinusspannungen keine diesbezüglichen Änderungen mehr zeigen. Somit konnten aus den zu verschie-

denen Zeiten gewonnenen Registrierungen diejenigen herausgesucht werden, die minimale Abweichungen der Strom-Zeitkurven aufweisen.

In Abb. 23 und 24 ist die Zeitabhängigkeit der Sondenspannungen nach dem Umpolen der Spannung für zwei Registrierungen dargestellt, die beide den in Abb. 25 eingezeichneten Verlauf des Stromes zeigen. Die gestrichelten Geraden sind die bei homogenem Feld zu erwartenden Sondenspannungen. Vor dem Umpolen sind beide Sondenspannungen sehr klein, und beim Umpolen ändern sich die Beträge der Spannungen unwesentlich. Man erhält also vor und kurz nach dem Umpolen den in Abb. 25 für die Zeit T=0 eingezeichneten stufenförmigen Potentialverlauf, der schon bei den Messungen mit Sinusspannungen beobachtet wird, hier jedoch noch ausgeprägter ist. Die Feldstärke direkt vor der Anode bleibt während der ganzen Zeit danach sehr klein, in der Hälfte vor der Anode sind die Werte nach dem Umpolen größer. Starke Änderungen werden vor der Kathode beobachtet. Hier bleibt die Feldstärke anfänglich ebenfalls sehr klein, steigt aber nach dem Wendepunkt der Strom-Zeit-Kurve ($T = 7 \cdot 10^2$ sec) deutlich an und erreicht nach dem Strommaximum sehr hohe Werte. Gleichzeitig mit diesem Anstieg bildet sich in der Hälfte der Probe vor der Kathode ein Bereich mit negativer Feldstärke aus. In dem oberen Drittel in Abb. 25 nähert sich das Potential wieder dem stufenförmigen Verlauf, der vor der Anode jedoch längere Zeit abgeflacht bleibt. Der Strom ist in dieser Zeit etwa konstant, zum Teil konnte bei diesen Messungen ein schwaches zweites Maximum beobachtet werden.

Die Messungen des Potentialverlaufes mit Sinus- und Rechteckspannungen lassen eine Einteilung der Probe in drei Gebiete zu: Vor den Elektroden befinden sich Bereiche, in denen die Feldstärke klein ist, und die durch einen Bereich hoher Feldstärke getrennt sind. Die unterschiedliche Leitfähigkeit in der Probe, die diese Einteilung offensichtlich bewirkt, ist jedoch keine Materialeigenschaft, sondern wird durch die äußere Spannung

verursacht. Wie die folgenden Messungen zeigen, werden die Unterschiede der Leitfähigkeit kleiner, wenn vor den Messungen die Probe längere Zeit kurzgeschlossen war.

In Abb. 28 ist links der Verlauf des Stromes nach Anlegen der Spannung an die zuvor feldfreie Probe eingetragen. Er nimmt, ohne ein Maximum zu durchlaufen, monoton mit der Zeit ab und erreicht wesentlich schneller kleinere Werte als nach dem Umpolen der Spannung. In diesem Fall ist jedoch kein Verfahren bekannt, mit dem man die Reproduzierbarkeit des zeitlichen Stromverlaufs verbessern kann. Da die Proben bis zu 7 Tagen ohne Spannung bleiben mußten, konnten in vertretbaren Zeiten nur wenige Messungen durchgeführt werden, die unterschiedliche Zeitabhängigkeiten des Stromes ergaben. Die Sondenspannungen in Abb. 26 und 27 sind bei negativer äußerer Spannung im wesentlichen konstant, so daß zur Potentialbestimmung aus Messungen mit unterschiedlicher Zeitabhängigkeit des Stromes keine Dehnung der Kurven notwendig war.

Der in Abb. 28 aufgetragene Potentialverlauf zeigt kurz nach dem Anlegen der Spannung ebenfalls einen stufenförmigen Verlauf, jedoch ist die Feldstärke vor den Elektroden deutlich größer als bei Messungen mit symmetrischen Wechselspannungen. Es wird angenommen, daß dieser Potentialverlauf noch die Auswirkung vorheriger Messungen ist und die Zeit, während der die Probe kurzgeschlossen war, nicht ausreicht, um eine homogene Feldverteilung kurz nach Anlegen der Spannung zu erhalten.

Während danach die Feldstärke vor der Anode klein bleibt, steigt sie vor der Kathode sehr stark mit der Zeit an, und es werden Sondenspannungen von über 225 V gemessen. Die hier auftretenden starken Raumladungen können auch direkt gemessen werden. Abb. 29 zeigt den typischen Verlauf einer solchen Messung. Während der ersten 10 min liegt eine Spannung von 500 V an der Probe und führt zu dem oberen Ast der dargestellten Strom-Zeit-Kurve. Der untere Ast gibt die unmittelbar anschließend begonnene Messung des Rückstromes bei kurzgeschlossener Probe wieder. Aufgetragen

ist der Betrag des Stromes, da sich nach dem Abschalten der Spannungsquelle die Stromrichtung umkehrt. Einer in allen Messungen beobachteten raschen Abnahme des Rückstromes während der ersten zwei Minuten folgt ein in den verschiedenen Messungen unterschiedlich stark ausgeprägtes Maximum. Danach nimmt der Rückstrom monoton ab und erreicht nach längerer Zeit Werte unter 10^{-9} A. Ein Vergleich der Ströme in Abb. 28 und 29 kurz nach Anlegen der äußeren Spannung zeigt, daß die vorherigen langwierigen Messungen mit Sinus- und Rechteckspannungen offensichtlich auch einen Einfluß auf den Betrag des Stromes haben.

Der Potentialverlauf in Abb. 28 mit der hohen Feldstärke vor der Kathode ändert sich mit der Zeit und nähert sich langsam wieder dem bekannten stufenförmigen Verlauf. Messungen der Rückströme zeigen zu diesem Zeitpunkt kein Maximum bei wesentlich kleineren Werten als den in Abb. 29 eingezeichneten.

Nach sehr langen Meßzeiten, wenn nur noch minimale Änderungen des Stromes beobachtet werden, ist dieser Verlauf des Potentials nicht mehr symmetrisch. Abb. 30 zeigt das Potential in der Probe über 100 Std. nach Anlegen der Spannung. Der Bereich hoher Feldstärke befindet sich jetzt in der Probenhälfte vor der Anode, zur Kathode hin wird eine langsamere Abnahme auf kleine Werte beobachtet.

7. Diskussion der Ergebnisse

Für viele Hochpolymere ist die Frage, ob der Ladungstransport durch Ionen oder Elektronen verursacht wird, nicht restlos geklärt. Es sind nur wenige Fälle bekannt, in denen ein direkter Nachweis der am Ladungstransport beteiligten Ladungsträger gelungen ist, meistens muß indirekt auf die Art geschlossen werden. Zeitabhängigkeiten und Nichtlinearitäten der Strom-Spannungskurven deuten auf Ionenleitung hin, während beim Fehlen solcher Effekte Elektronenleitung vermutet wird.

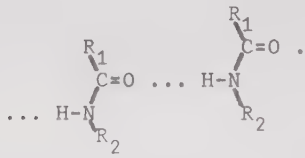
Die für Polyurethan gefundene Zeitabhängigkeit der Leitfähigkeit und der damit verbundene Potentialverlauf in der Probe macht einen Ladungstransport durch Elektronen nicht wahrscheinlich. Die zeitliche Abnahme des Stromes in Abb. 28 und 29 ist z.B. zu groß und kann nicht mit einem Auffüllen der Haftstellen bei Elektronenleitung erklärt werden.

Durch Ionenleitung lassen sich die gefundenen Ergebnisse besser deuten. Eine mögliche Ursache für Ionenleitung sind Verunreinigungen, die besonders bei Proben, die im Labor hergestellt werden, nicht von vornherein ausgeschlossen werden kann. Jedoch sind für den über sehr lange Zeiten gemessenen konstanten Endwert des Stromes zu hohe Konzentrationen von Fremdionen erforderlich. Ebenfalls kann eine Injektion von Ionen in die Probe durch Verunreinigungen auf den Elektroden ausgeschlossen werden. Für Ionenleitung müssen die Ladungsträger also in der Probe entstehen.

Die Entstehung von freien Ladungsträgern in der Probe hängt von der Trennung der positiven und negativen Ladungen über eine ausreichende Entfernung ab. Ist die Entfernung zu klein, um die Coulomb-Kräfte zu überwinden, tritt Rekombination ein, und ein Ladungstransport wird nicht beobachtet. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Ladungstrennung entlang einer Kette auftritt. Sind jedoch zwei Kettensegmente durch ein H-Atom verbunden, ist die Entstehung von freien Protonen begünstigt. In Polyurethan ist

die Entstehung von Ladungsträgern durch Wechselwirkungen zwischen den Urethangruppen und zwischen den Polyäthersegmenten möglich.

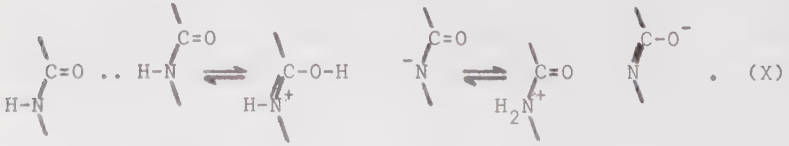
Bonart (7) konnte bei aus aliphatischen Diisocyanaten hergestellten linearen Polyurethanen zeigen, daß sich die Urethangruppen durch Wasserstoffbrückenbildung aneinanderlagern. Die so entstehenden "harten" Blöcke werden durch die "weichen" Polyäther- oder Polyestersegmente verbunden. Die Ladungstrennung kann dabei zwischen der C=O-Gruppe und der HN-Gruppe auftreten



(IX)

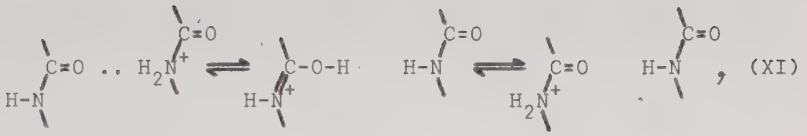
wobei R_1 der über ein Sauerstoffatom mit dem C-Atom verbundene Polyäther, R_2 der Isocyanatrest ist.

Für Polyamide wie Nylon, deren Struktur ebenfalls durch Gleichung (IX) wiedergegeben wird, wenn R_1 und R_2 durch CH_2-Segmente ersetzt werden, sind genauere Vorstellungen über die Ladungstrennung bekannt. Nach Eley und Spivey (8) entstehen die Ladungsträger durch Selbstionisation



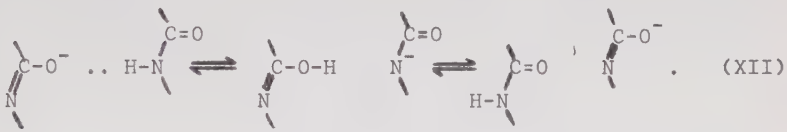
(X)

Die Protonen werden über benachbarte Wasserstoffbrücken weitergeleitet



(XI)

während die Elektronen zusammen mit einem Proton übertragen werden

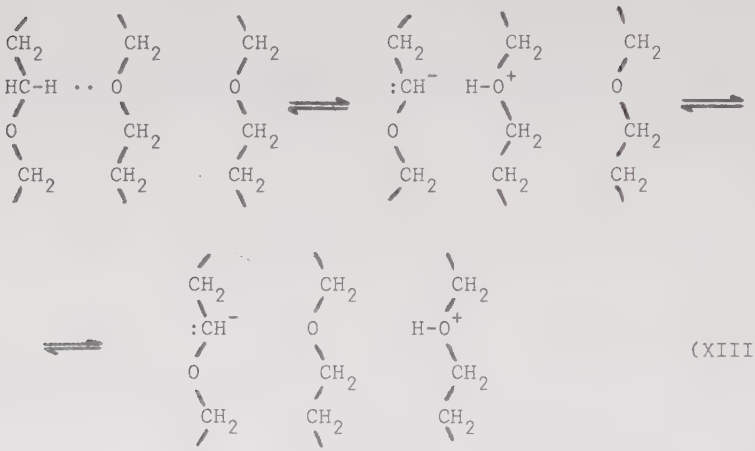


(XII)

Da diese Prozesse mit einer Rotation der Kettensegmente verbunden sind, tritt bei Polyamiden diese Ionenleitung erst bei Temperaturen über 120 °C auf. Untersuchungen von Seanor (9) an Nylon 66 zeigten, daß sich die Ionen an den Elektroden entladen und die Entwicklung von Wasserstoff-Gas beobachtet wird. Die Menge des Gases entspricht etwa der Hälfte der durch die Probe fließenden Ladung, d.h. Protonen und Elektronen sind am Ladungstransport beteiligt.

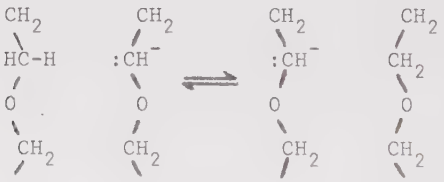
Im Polyurethan sind jedoch die Blöcke mit den C=O..HN-Brücken durch lange Polyäther-Segmente getrennt, für die der oben beschriebene Ladungstransport nicht gilt. Jedoch können Protonen sich an die Sauerstoffatome anlagern und durch lokale Rotationen der Kettensegmente übertragen werden. Binks und Sharples (3) vermuten, daß durch Wechselwirkung zwischen den Polyäthersegmenten nicht nur Ladungen transportiert, sondern auch Protonen von den Ketten getrennt werden können, und dadurch die hohe Leitfähigkeit von einigen hochmolekularen Polyäthern verursacht wird.

Für die Entstehung und den Transport von Protonen werden folgende Reaktionen für möglich gehalten:



(XIII)

Für den Transport der negativen Ladung gilt entsprechend



(XIV)

Die beschriebene Entstehung und der anschließende Transport von Ladungsträgern kann auf ein Polyurethan, das aus einem verzweigten Polyäther und einem aromatischen Diisocyanat hergestellt wird, übertragen werden. Bei allen Polyurethanen wird eine große Zahl von Wasserstoffbrücken beobachtet (10), die für die elektrische Leitfähigkeit von Bedeutung sind. Da die Beweglichkeit der Ladungsträger von der Kettenbewegung abhängt,

ist eine erhöhte Leitfähigkeit mit starker Zeitabhängigkeit erst bei Temperaturen weit oberhalb der Einfriertemperatur zu erwarten.

Mit dem beschriebenen auch für andere Polymere vermuteten Leitfähigkeitsmechanismus ergibt sich für die experimentellen Ergebnisse folgende Deutung:

In diesem Bild führt die Ionenleitung zu einer Verarmung von Wasserstoffatomen in der Probe. Die Ladung, die auch bei sehr langen Versuchen durch die Probe fließt, ist jedoch kleiner als 0,1 Asec, und der damit verbundene Materietransport ist nur der 10^{-6}te Teil des in der Probe verfügbaren Wasserstoffes.

Aus den Messungen des stufenförmigen Potentialverlaufes wird gefolgert, daß sich die Protonen und negativen Ladungen an den Elektroden entladen. Vor der Kathode kann molekularer Wasserstoff entstehen, der von der Elektrode absorbiert wird. Eine Entladung der Kettensegmente mit negativer Ladung vor der Anode führt zur Bildung von Radikalen, die eine Erhöhung der Vernetzung und damit der Leitfähigkeit bewirken können. Da bei periodischen und symmetrischen Spannungen die Protonen und Elektronen im Mittel gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten vor einer Elektrode haben, werden nach langen Einschwingzeiten symmetrische stufenförmige Potentialverläufe gemessen. Durch die dadurch bedingte höhere Feldstärke in der Mitte der Probe können die Ladungsträger des konstanten Endstromes nach Gleichung (X) und (XIII) bevorzugt in diesem Gebiet entstehen, und eine damit verbundene mögliche Verringerung der Wasserstoffbrücken kann die Unterschiede der Leitfähigkeit in der Probe noch vergrößern.

Dieser Leitfähigkeitsmechanismus macht verständlich, warum beim Umpolen der äußeren Spannung keine sprunghaften Änderungen des Stromes und des Potentialverlaufes beobachtet werden. Die nach dem Polaritätswechsel beobachteten Potentialverläufe können

durch Raumladungen besonders der Protonen vor dem Bereich geringer Leitfähigkeit und vor den Elektroden erklärt werden. Die sich in größerer Konzentration vor der Anode befindenden Wasserstoffatome bewirken vermutlich den Anstieg des Stromes. Die zeitliche Lage der Strommaxima wird durch die Laufzeiten der Ladungsträger bestimmt, denn bei Messungen mit Rechteckspannungen ist das Auftreten von Raumladungen kurz nach dem Strommaximum zu beobachten. Die gemessene Beweglichkeit ist, da die Leitfähigkeit und die Feldstärke in der Probe nicht konstant sind, nur ein mittlerer Wert, der nur proportional der Durchlaufzeit ist und keine Aussagen über den Unterschied zwischen der Beweglichkeit vor der Elektrode und in der Mitte der Probe macht.

Bei sehr langen Meßzeiten ist ein asymmetrischer Potentialverlauf zu erwarten, denn die Bildung zusätzlicher Vernetzungen durch die Radikale ist vor der Anode begünstigt. An Abb. 30 ist die Feldstärke vor der Anode klein, während vor der Kathode deutlich größere Werte gemessen werden, die auf eine Verringerung der Leitfähigkeit hindeuten.

Diese durch ein elektrisches Feld verursachten Leitfähigkeitsänderungen werden beschleunigt, wenn die Probe noch nicht völlig ausgehärtet ist. Im spannungsfreien Zustand werden die Unterschiede der Leitfähigkeit in den verschiedenen Gebieten kleiner, die dazu notwendige Zeit ist ebenso wie bei der Entstehung der inhomogenen Leitfähigkeit sehr groß.

Wie man sieht, können die experimentellen Ergebnisse qualitativ gut mit Protonenleitung und der Entstehung von Radikalen gedeutet werden.

Herrn Prof. Dr. M. R. Schroeder bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. D. Guicking danke ich für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Herrn Heyden, Herrn Siegmann und Herrn Tylle danke ich für die präzise Herstellung der vielen Meßzellen

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte in dankenswerter Weise die Mittel für die Untersuchungen zur Verfügung.

Literatur

(1)	Seanor, D.A.	Adv. Polymer Sci. 4, 317 (1965)
(2)	Semenov, N.N.	J. Polymer Sci. 55, 563 (1961)
(3)	Binks, A.E., und Sharples, A.	J. Polymer Sci. A-2 6, 407 (1968)
(4)	Guicking, D., und Süß, K.-J.	Z. Angew. Physik 28, 233 (1970)
(5)	Antipova, V.F. et al.	Polymer Sci. U.S.S.R. 12, 2542 (1970)
(6)	Many, A., und Rakavy, G.	Phys. Rev. 126, 1980 (1962)
(7)	Bonart, R.	J. Macromol. Sci. Phys. B2(1), 115 (1968)
(8)	Eley, D.D., und Spivey, D.I.	Trans. Faraday Soc. 57, 2280 (1961)
(9)	Seanor, D.A.	J. Polymer Sci. A-2 6, 463 (1968)
(10)	Seymour, R.W.	Macromolecules 3, 579 (1970)

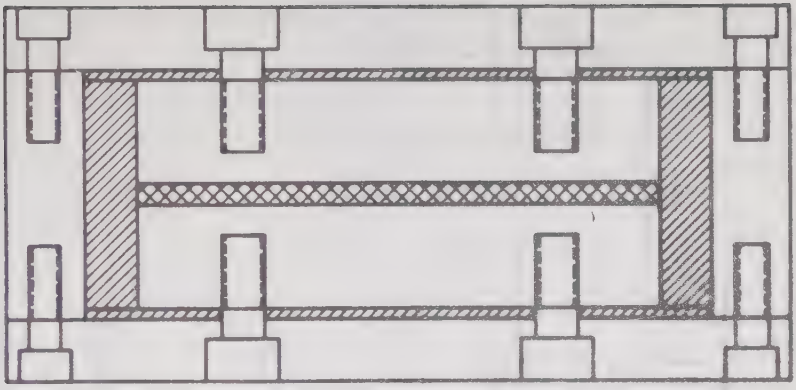


Abb. 1 Schnitt durch eine Meßzelle

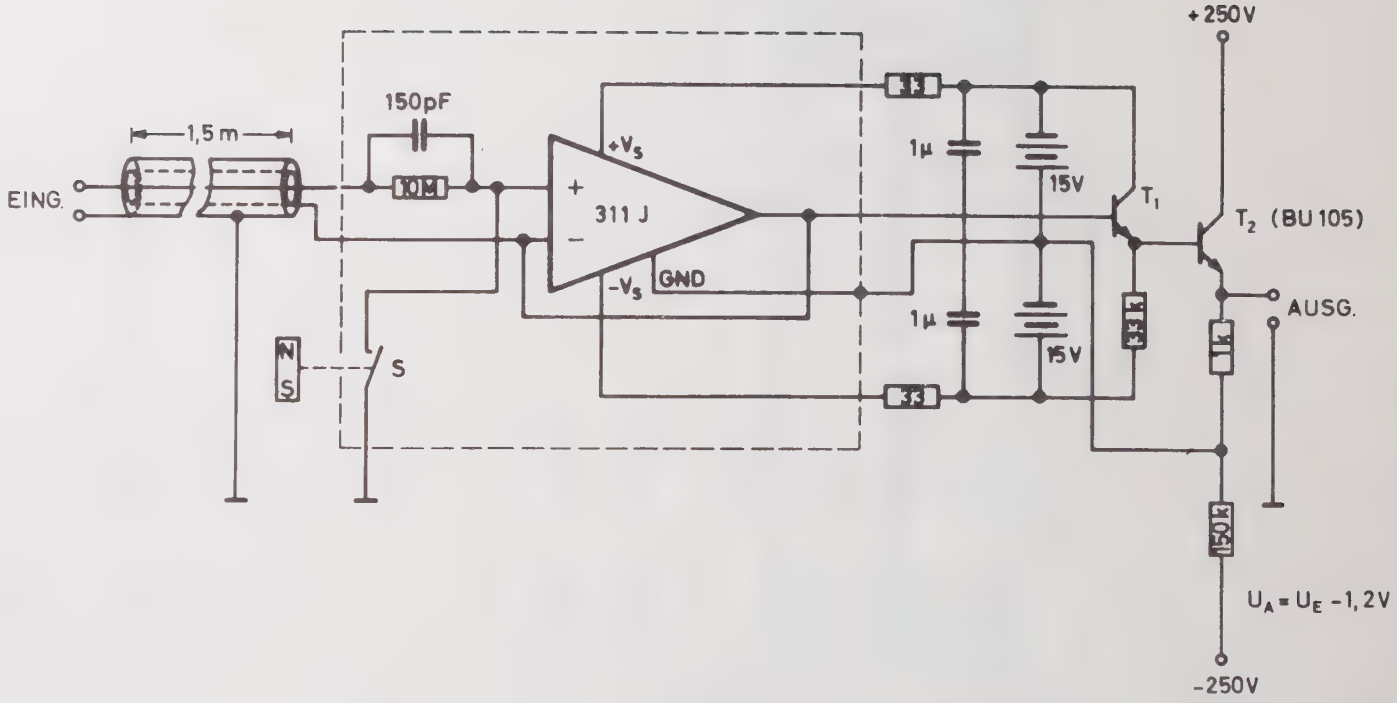


Abb. 2 Schaltbild des Sonden-Elektrometerverstärkers

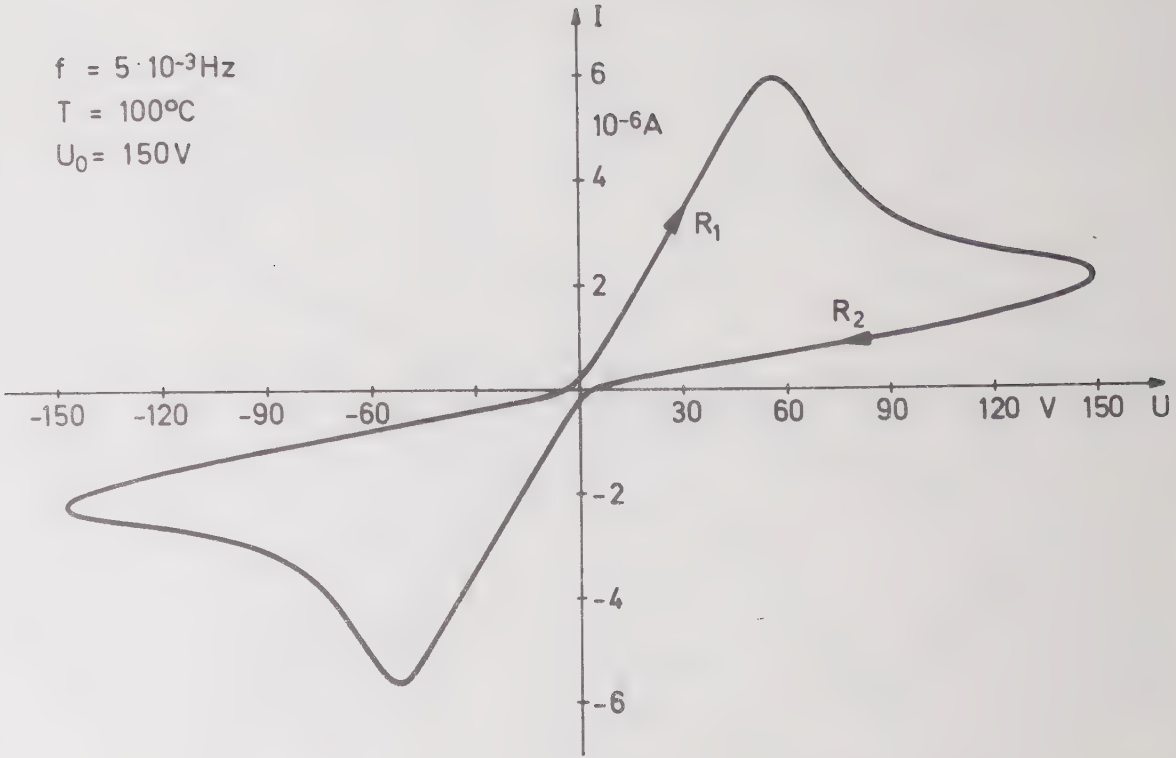


Abb. 3 Strom-Spannungs-Kurven bei Wechselspannungen ($5 \cdot 10^{-3}$ Hz, 150 V)

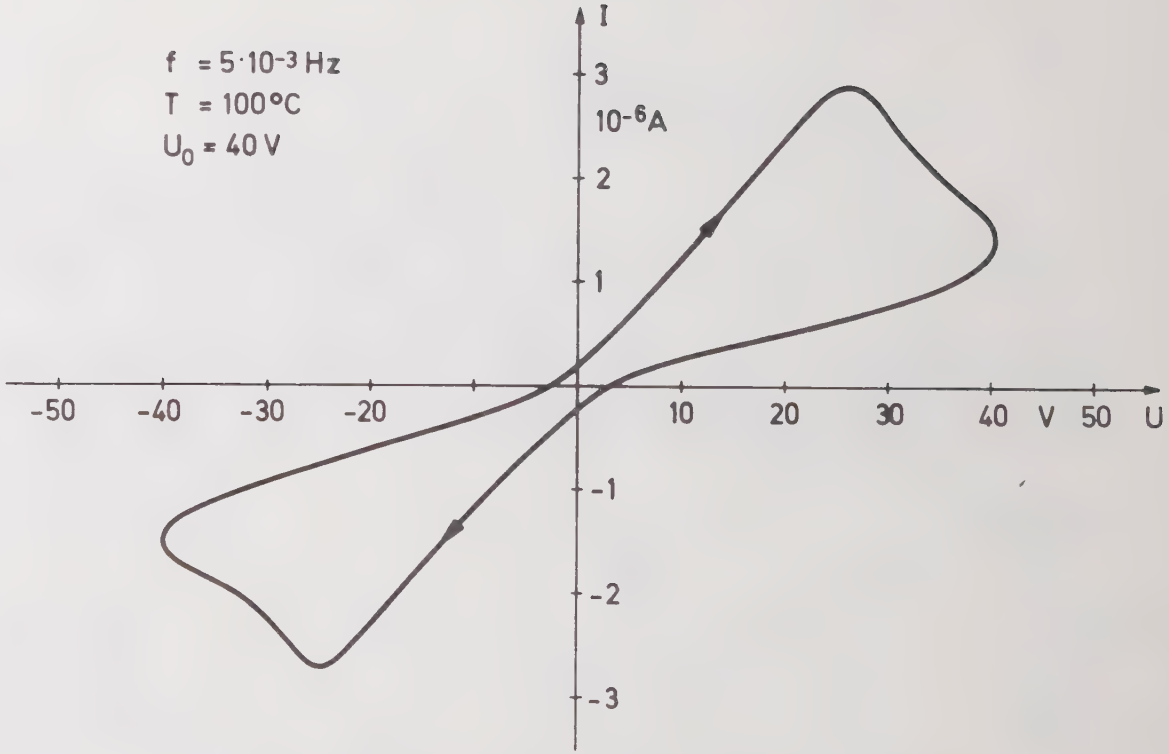


Abb. 4 wie Abb. 3, jedoch U_o = 40 V

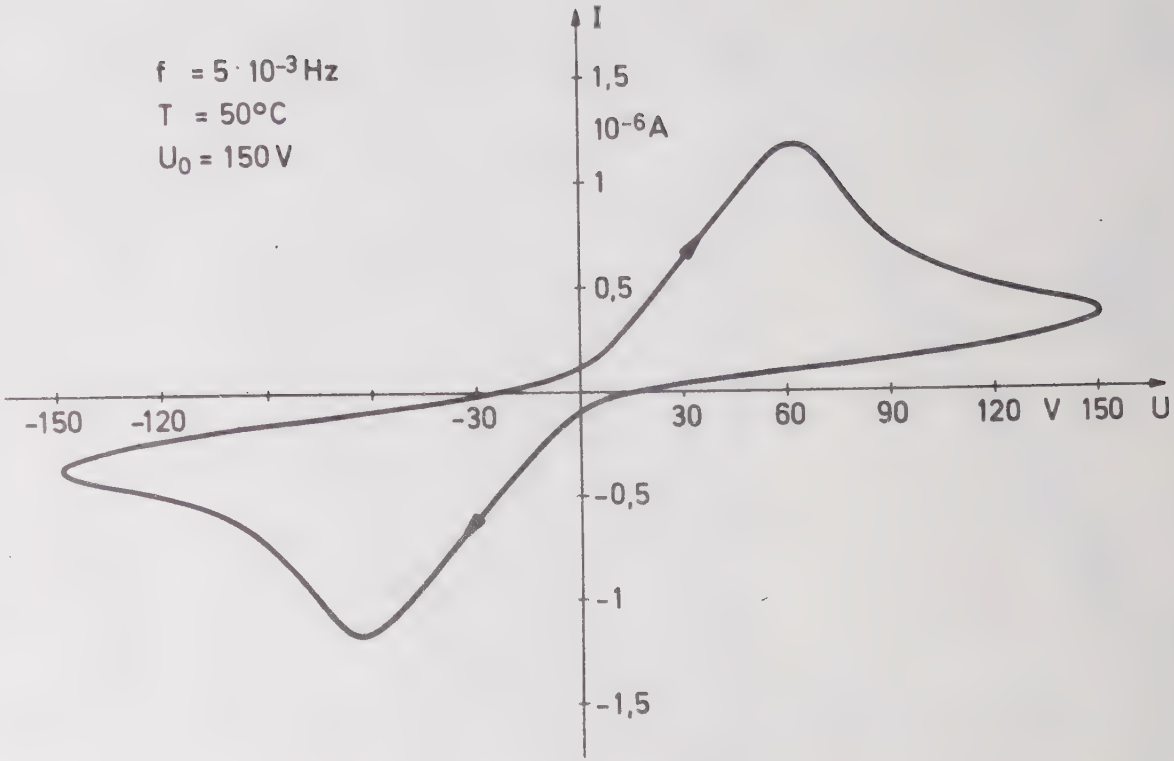


Abb. 5 wie Abb. 3, jedoch T = 50 °C

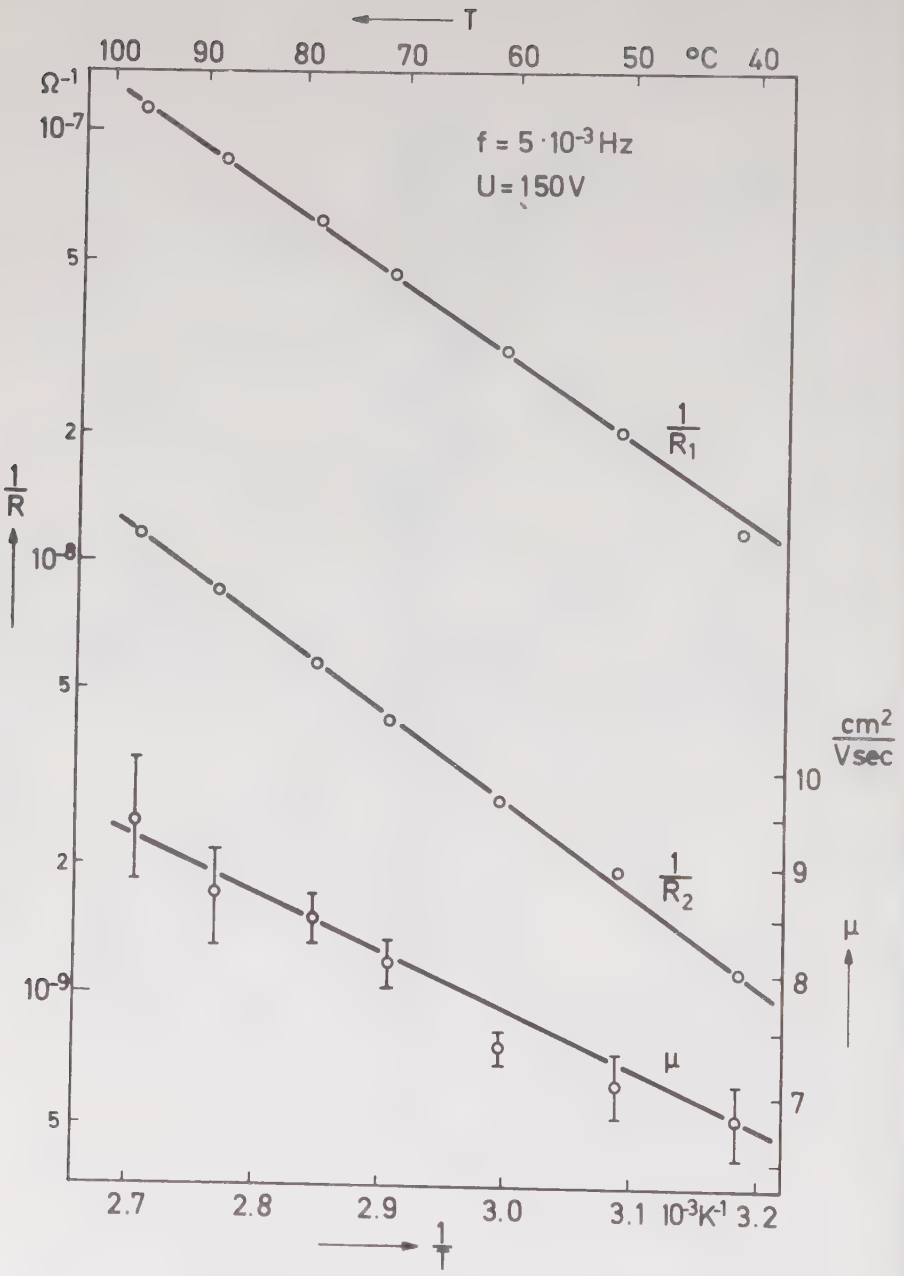


Abb. 6 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit $1/R_1$ und $1/R_2$ sowie der Beweglichkeit μ

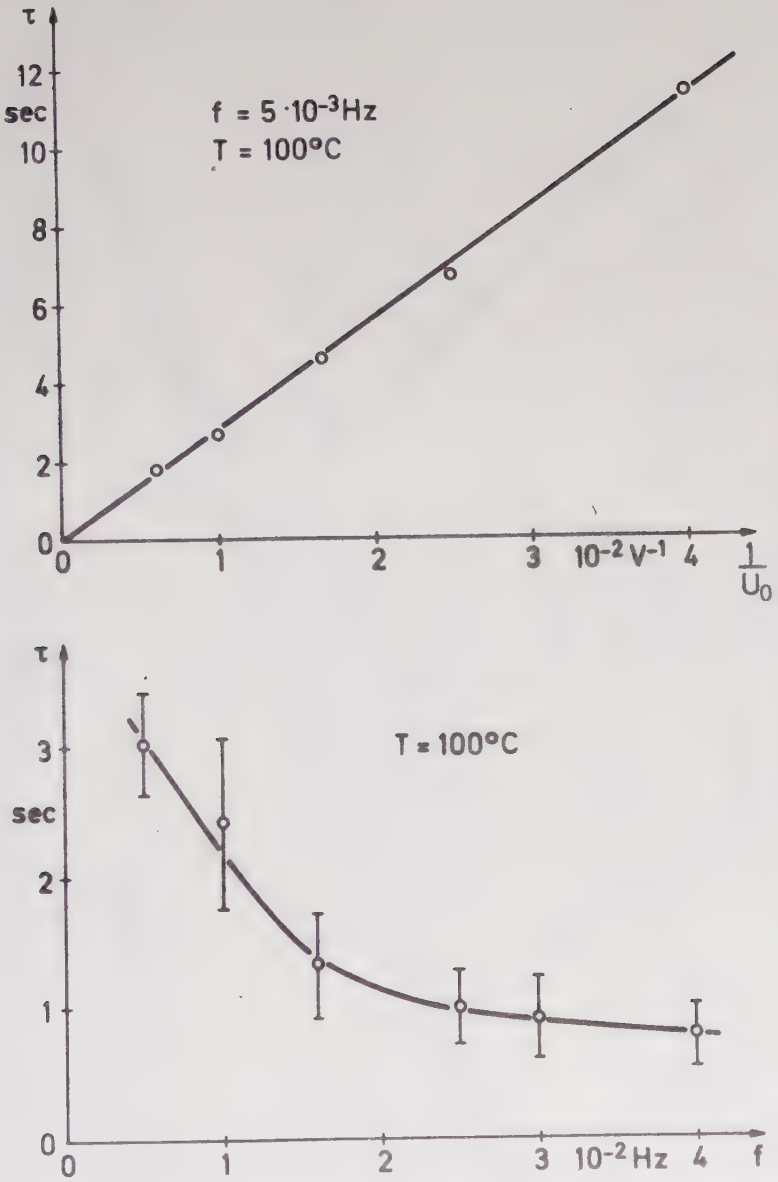


Abb. 7 Zeitliche Lage des Strommaximums in Abhängigkeit von der Amplitude (oben) und der Frequenz (unten) der Wechselspannung

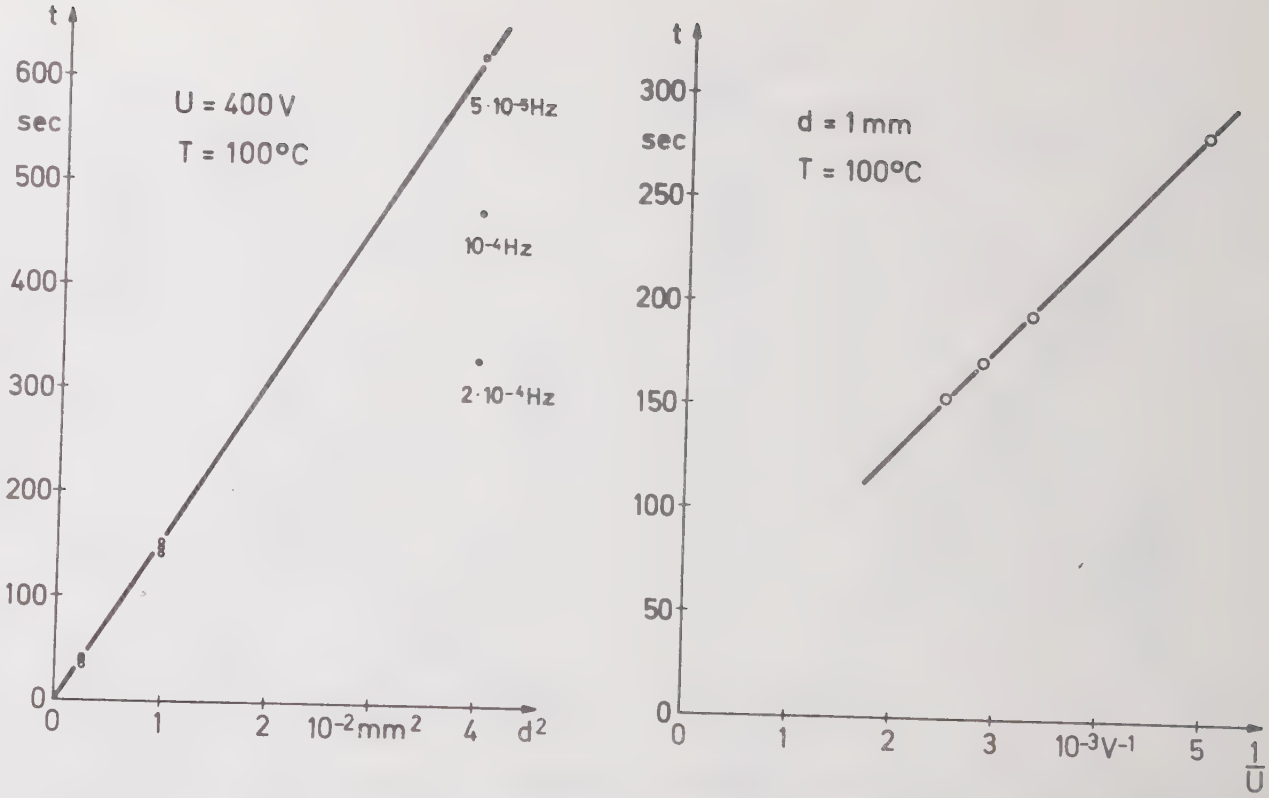


Abb. 8 Zeitliche Lage des Strommaximums in Abhängigkeit von der Probendicke (links, für unterschiedliche Frequenzen) und der Amplitude der Wechselspannung (rechts)

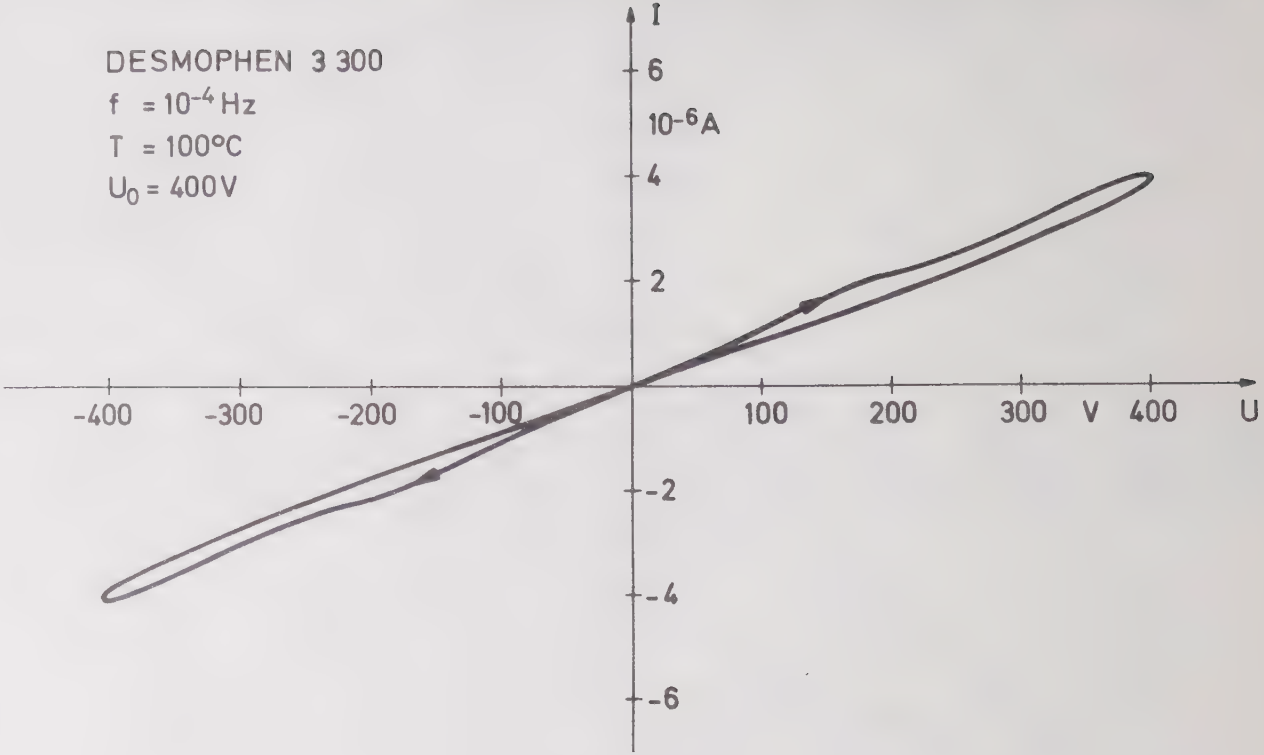


Abb. 9 Strom-Spannungskurve der Polyätherkomponente

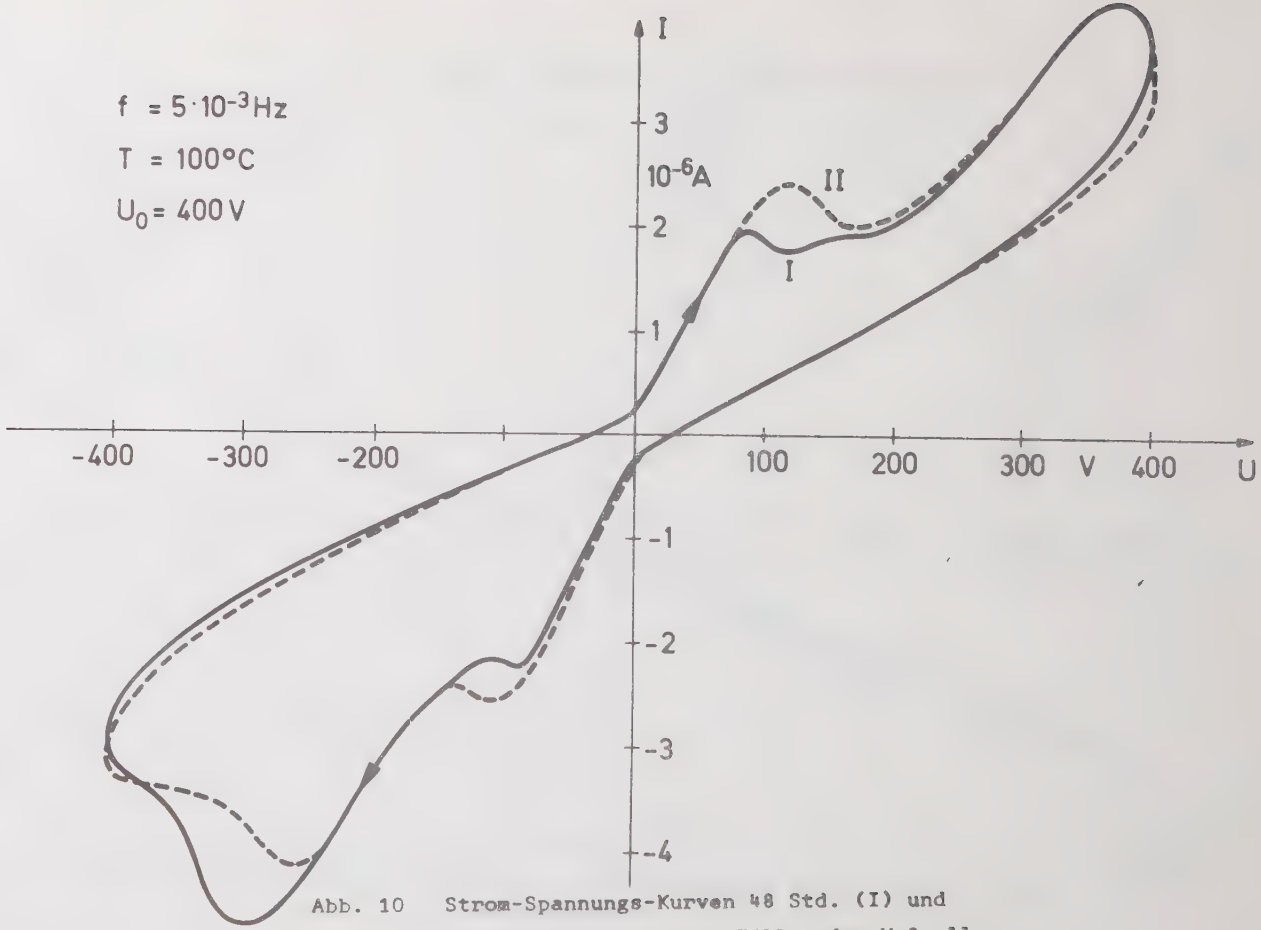


Abb. 10 Strom-Spannungs-Kurven 48 Std. (I) und 72 Std. (II) nach dem Füllen der Meßzelle

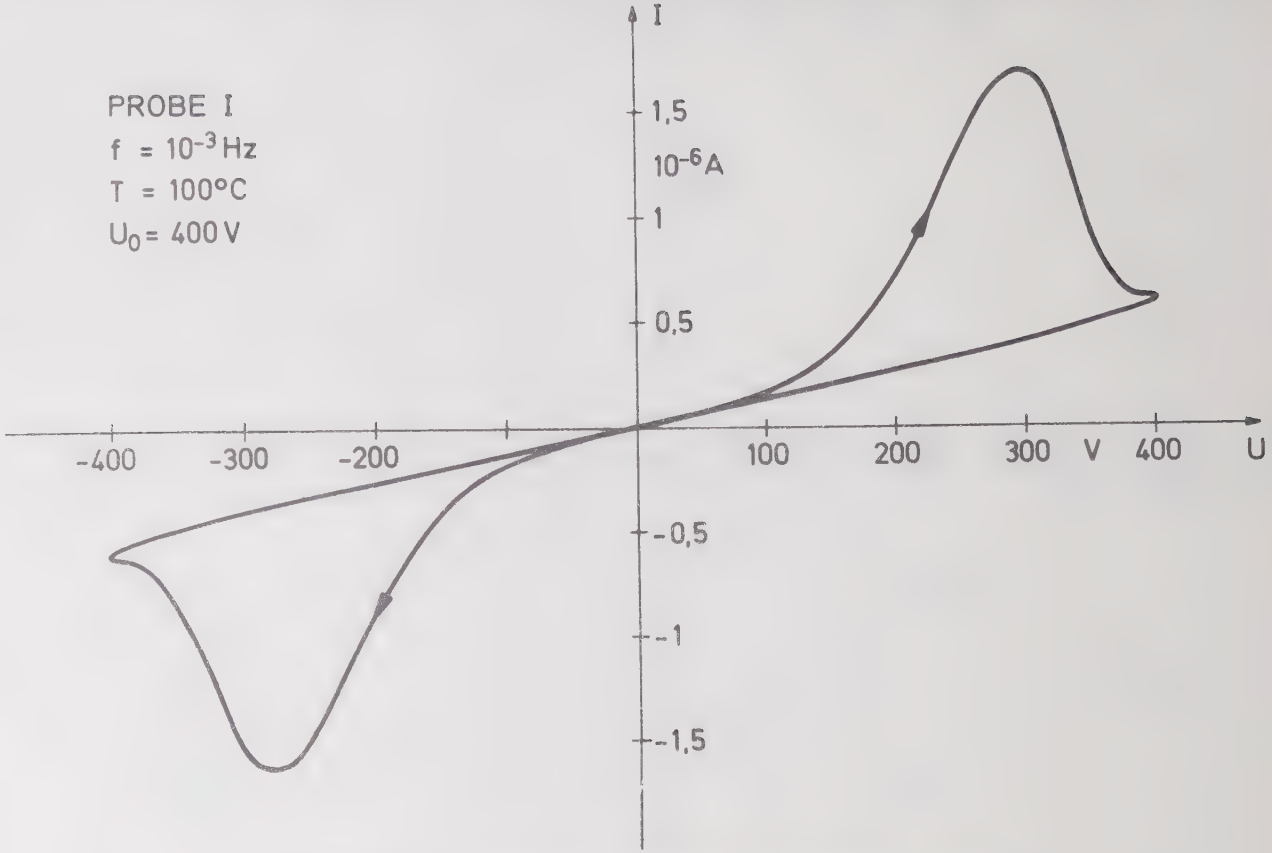


Abb. 11 Strom-Spannungs-Kurve 7 Tage nach dem Füllen der Meßzelle

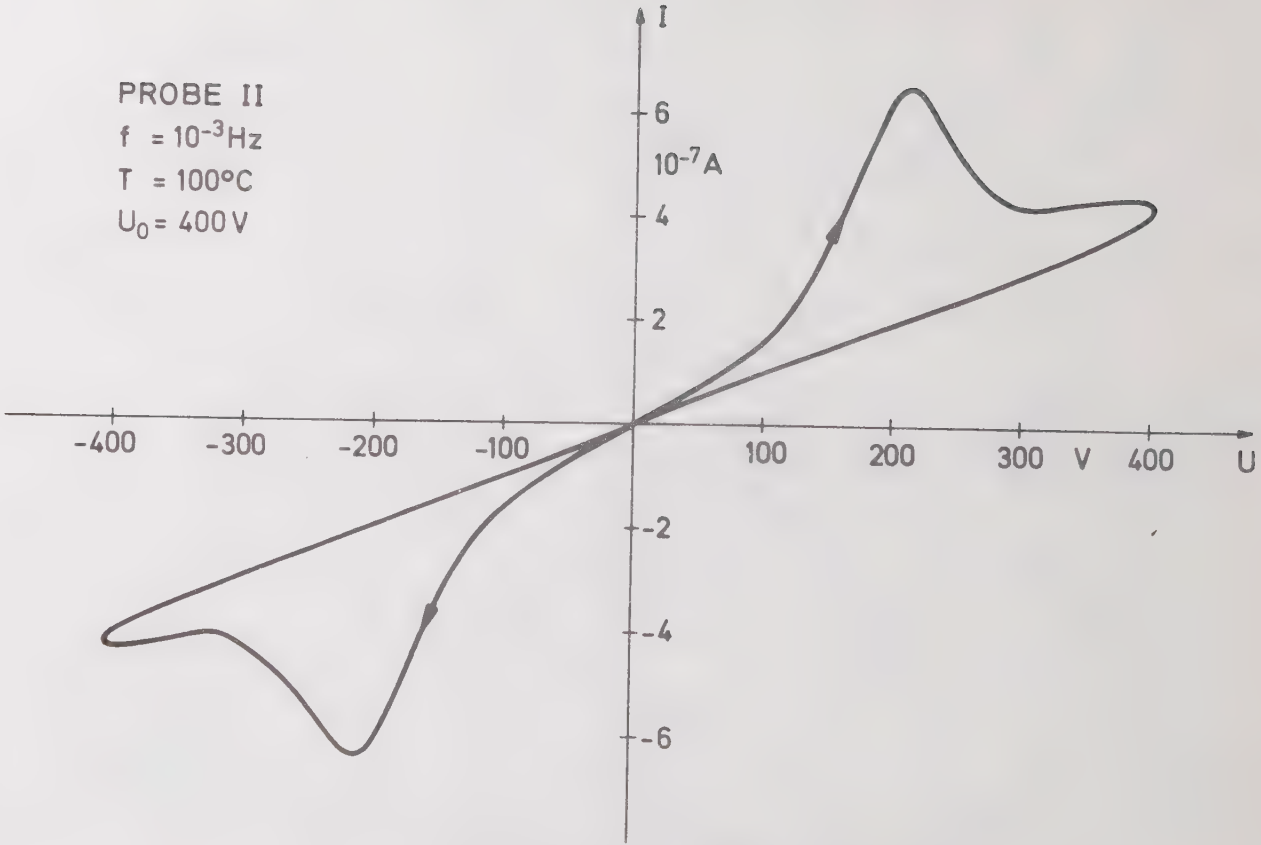


Abb. 12 wie Abb. 11, jedoch Probe vorher feldfrei

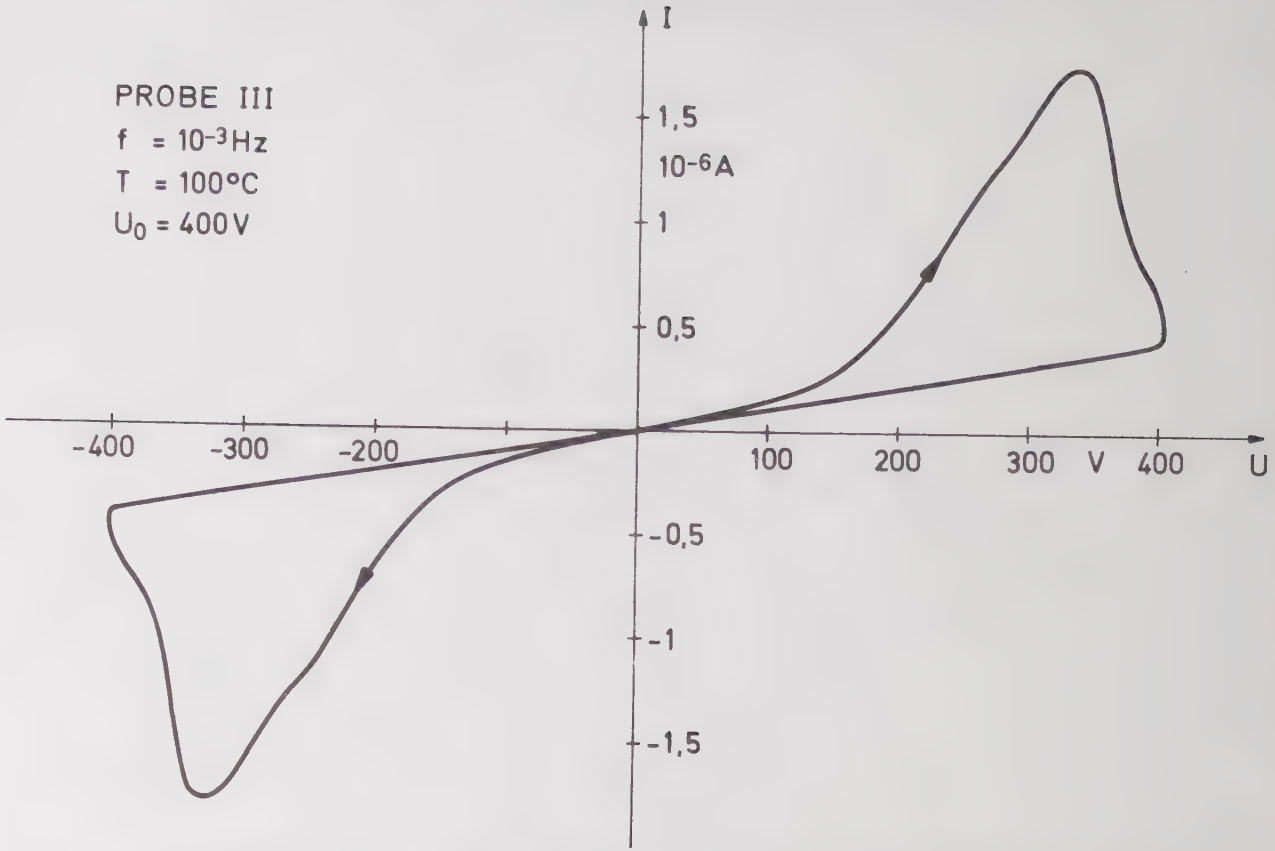


Abb. 13 wie Abb. 11, jedoch Aushärtung bei anliegender Wechselspannung 220 V, 50 Hz

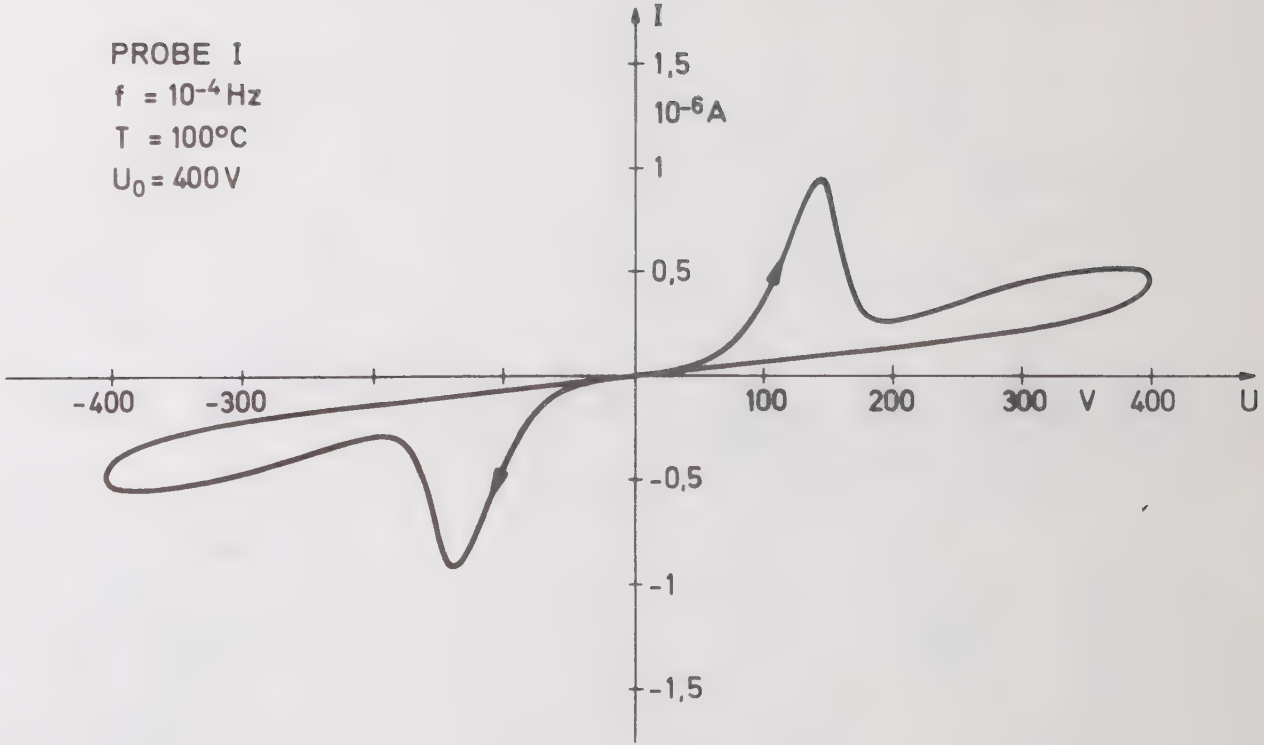
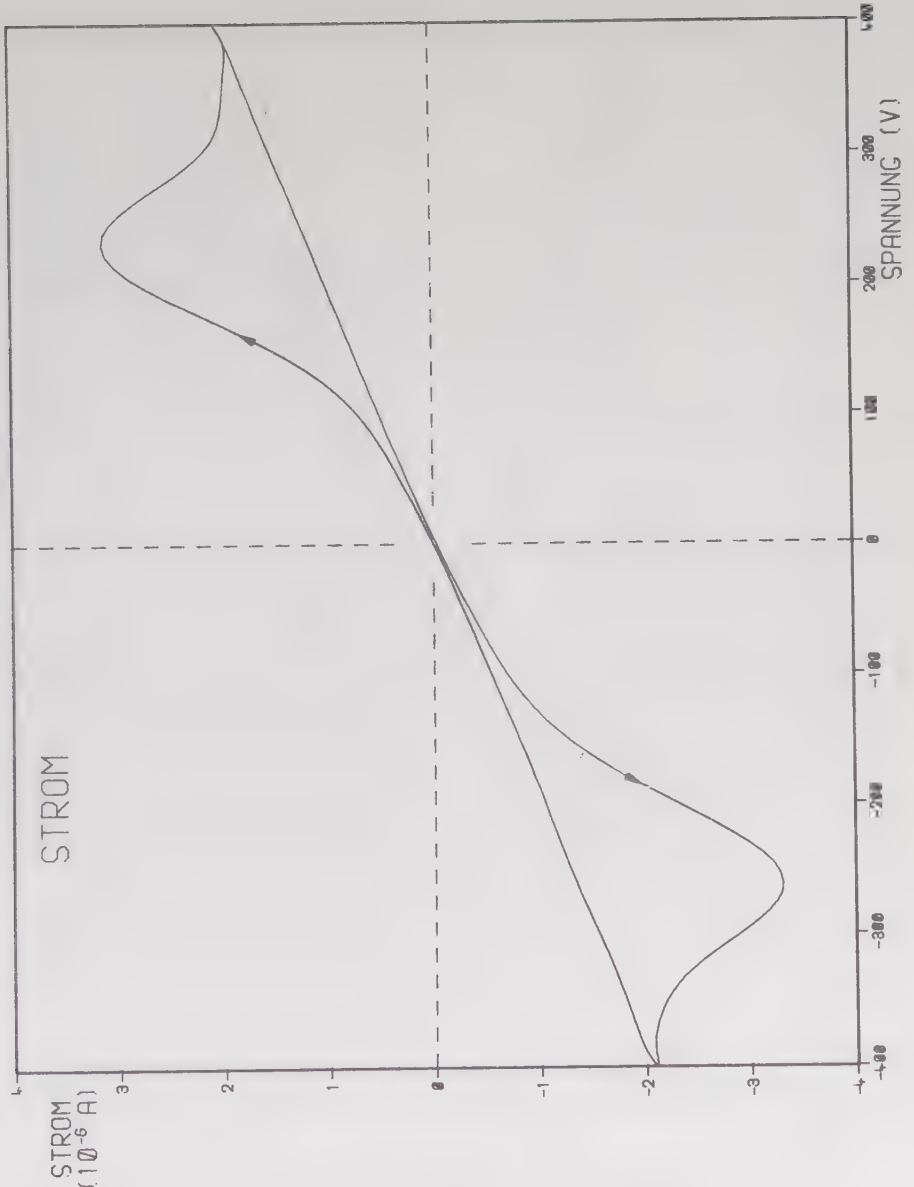
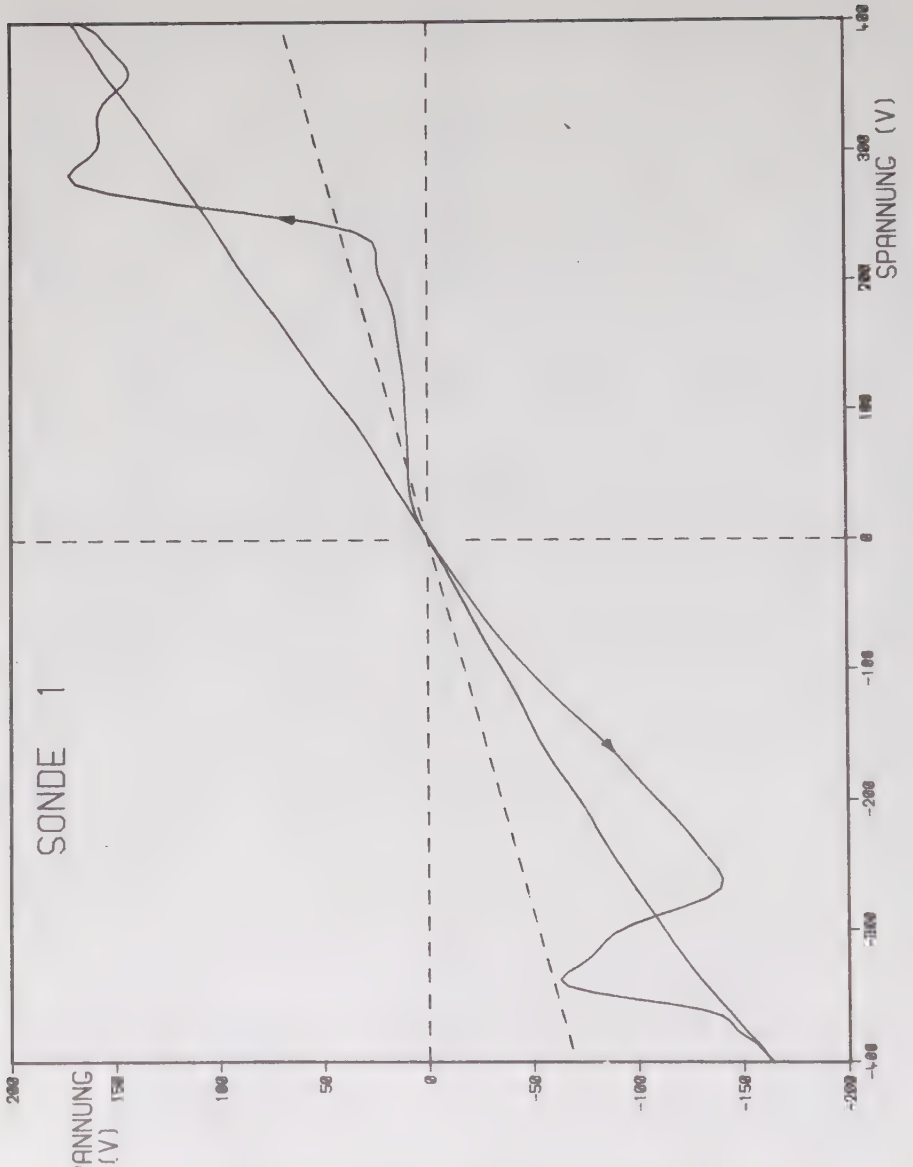


Abb. 14 wie Abb. 11, jedoch 10^{-4} Hz



- Potentialbestimmung kurz nach dem Aushärten mit Sinusspannungen (10^{-3} Hz, 400 V)

Abb. 15 Abhängigkeit des Stromes von der äußeren Spannung

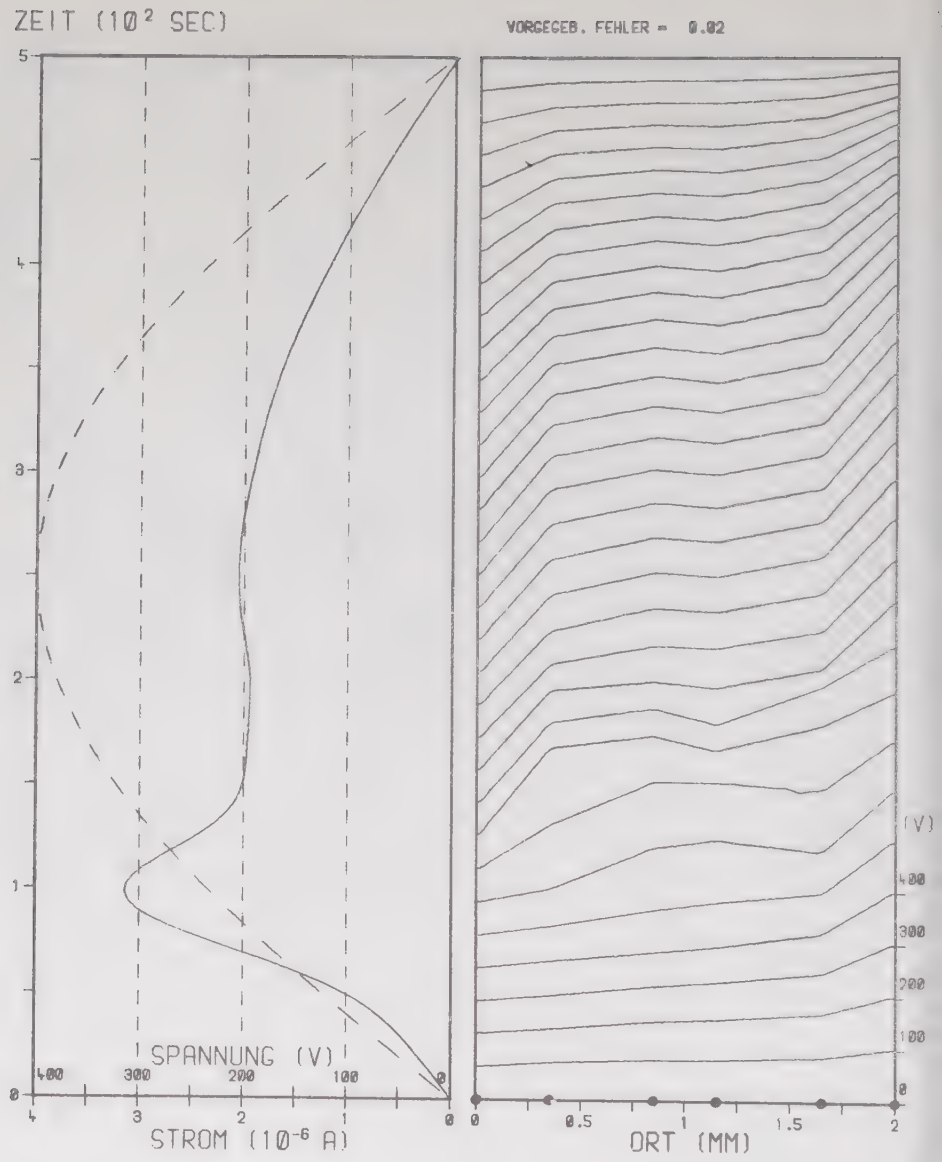


Potentialbestimmung kurz nach dem Aushärten mit Sinusspannungen (10^{-3} Hz, 400 V)

Abb. 16 Abhängigkeit der Spannung an Sonde 1 von der äußeren Spannung

Potentialbestimmung kurz nach dem Aushärten mit Sinusspannungen (10^{-3} Hz, 400 V)

Abb. 17 Abhängigkeit der Spannung an Sonde 2 von der äußeren Spannung

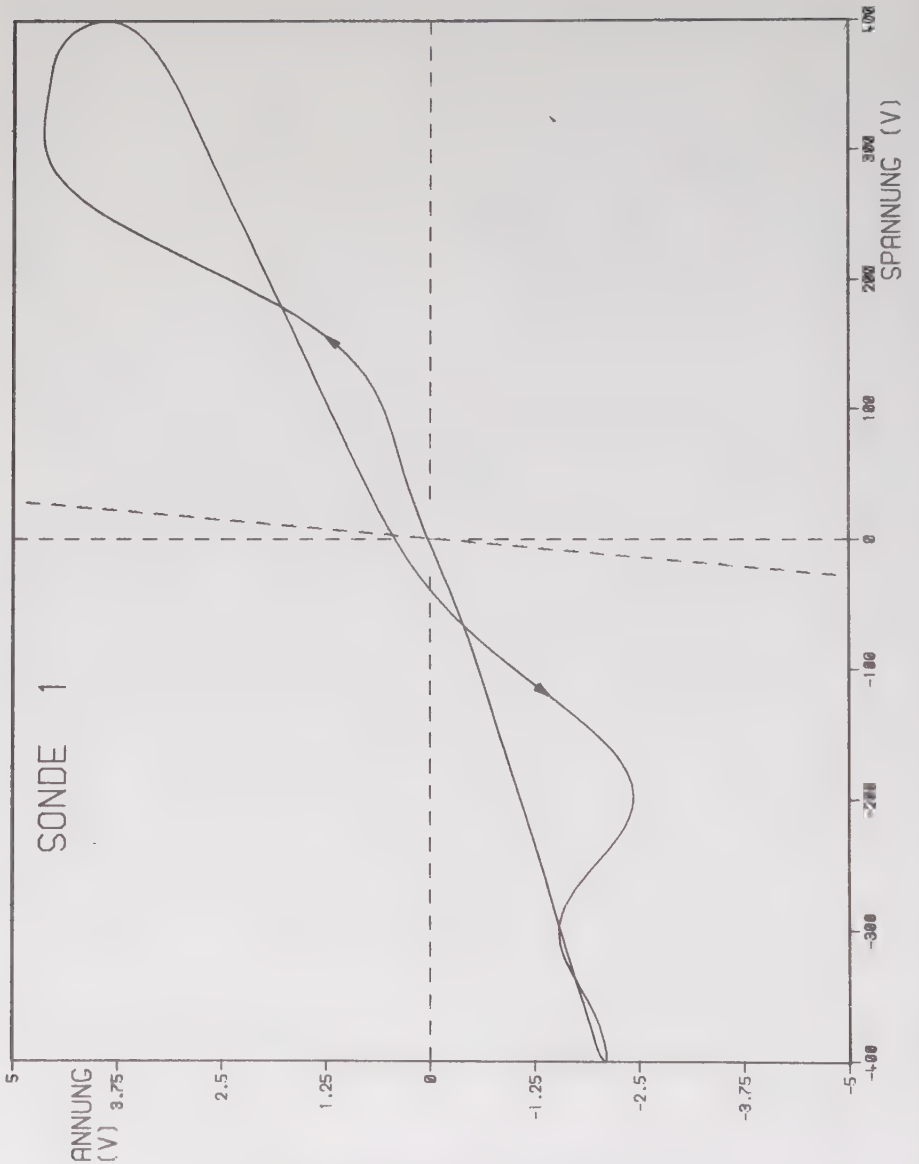


Potentialbestimmung kurz nach dem Aushärten mit Sinusspannungen (10^{-3} Hz, 400 V)

Abb. 18 Abhängigkeit des Stromes und des Potentialverlaufes von der Zeit

Potentialbestimmung mit Sinus-
spannungen (10^{-4} Hz, 400 V).

Abb. 19 Abhängigkeit des Stromes
von der äußeren Spannung

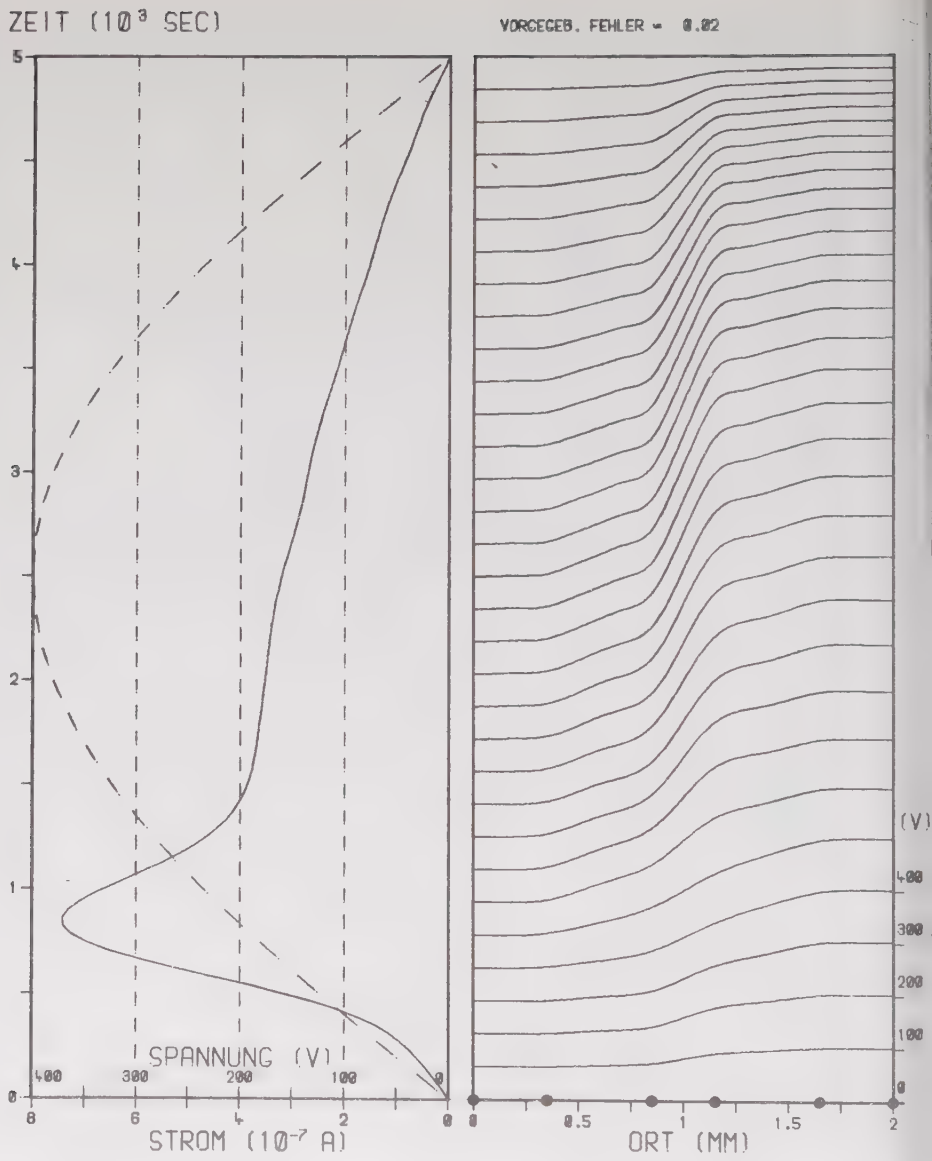


Potentialbestimmung mit Sinusspannungen (10^{-4} Hz, 400 V)

Abb. 20 Abhängigkeit der Spannung an Sonde 1 von der äußeren Spannung

Potentialbestimmung mit Sinusspannungen (10^{-4} Hz, 400 V).

Abb. 21 Abhängigkeit der Spannung an Sonde 2 von der äußeren Spannung



Potentialbestimmung mit Sinusspannungen (10^{-4} Hz, 400 V)

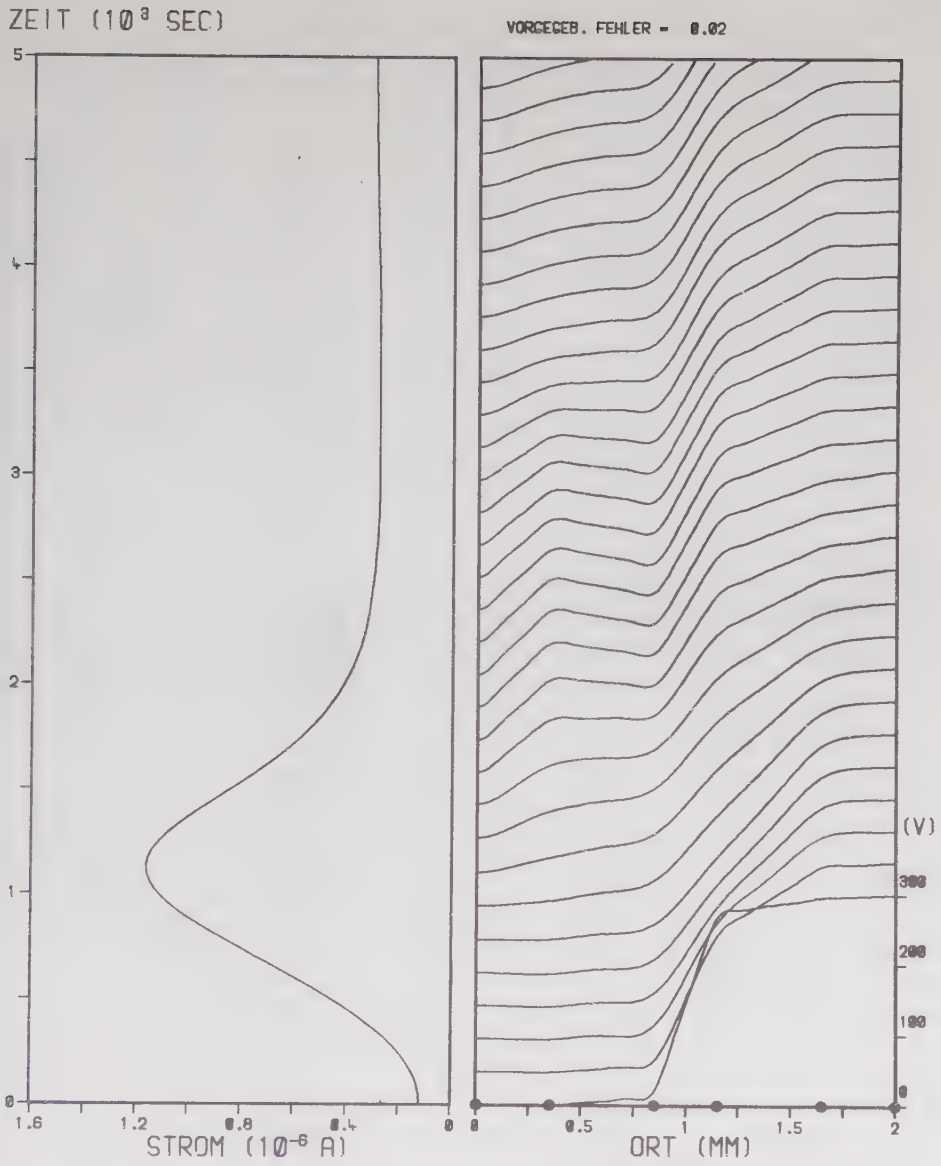
Abb. 22 Abhängigkeit des Stromes und des Potentialverlaufes von der Zeit

Potentialbestimmung mit Rechteckspannungen (10^{-5} Hz, 300 V)

Abb. 23 Zeitabhängigkeit der Spannung an Sonde 1

Potentialbestimmung mit Rechteckspannungen (10^{-5} Hz, 300 V)

Abb. 24 Zeitabhängigkeit der Spannung an Sonde 2



Potentialbestimmung mit Rechteckspannungen (10^{-5} Hz, 300 V)

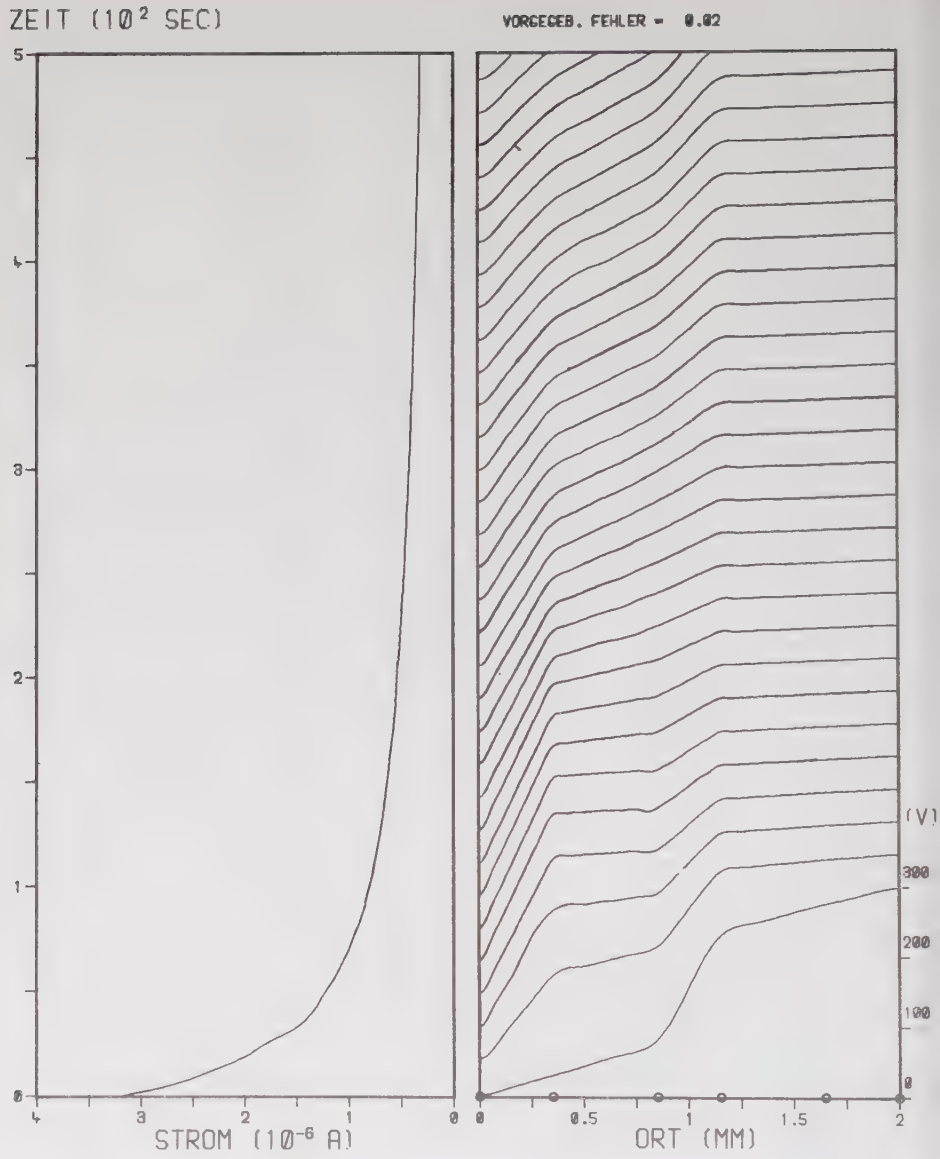
Abb. 25 Abhängigkeit des Stromes und des Potentialverlaufes von der Zeit

Potentialbestimmung an vorher feldfreier Probe mit Gleichspannungen (300 V)

Abb. 26 Zeitabhängigkeit der Spannung an Sonde 1

Potentialbestimmung an vorher feldfreier Probe mit Gleichspannungen (300 V)

Abb. 27 Zeitabhängigkeit der Spannung an Sonde 2



Potentialbestimmung an vorher feldfreier Probe mit Gleichspannungen (300 V)

Abb. 28 Abhängigkeit des Stromes und des Potentialverlaufes von der Zeit

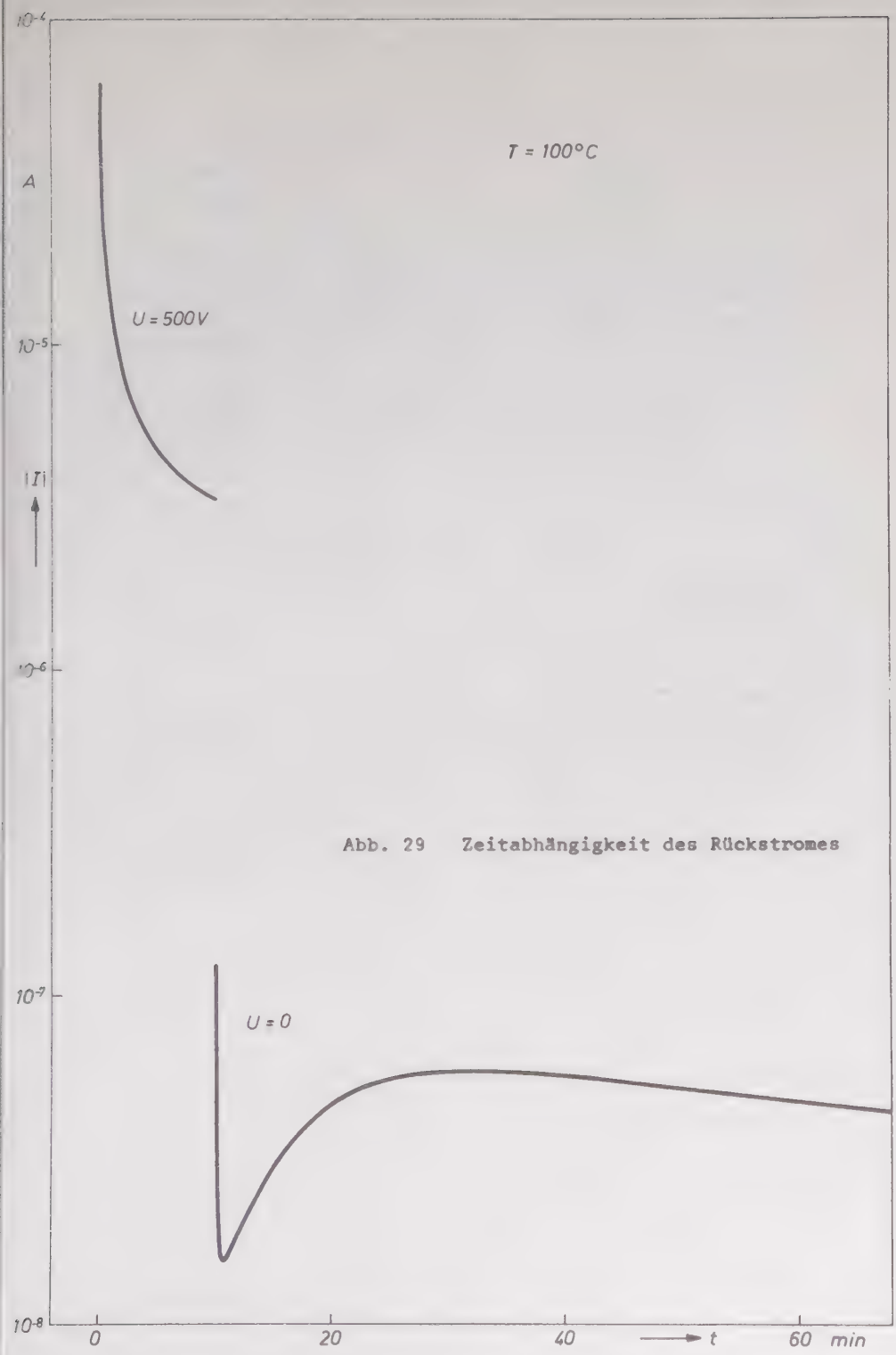


Abb. 29 Zeitabhängigkeit des Rückstromes

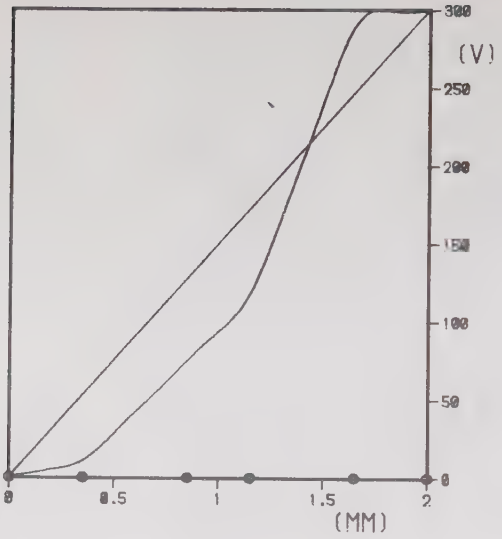


Abb. 30 Potentialverlauf bei konstantem Endstrom

Lebenslauf

Am 25.Mai 1944 wurde ich, Karl-Jens Süß, als letztes von zwei Kindern aus der Ehe des kaufmännischen Angestellten Hans Süß mit Lisa Süß, geborene Sonnemann, in Bremerhaven geboren. Ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

Nach meiner Einschulung Ostern 1950 ging ich in Bremerhaven bis zur Beendigung der sechsjährigen Grundschulzeit in die Körner-Schule. Bis Anfang 1963 besuchte ich daraufhin das Theodor-Storm-Gymnasium. Nach Abschluß der Schulausbildung mit dem Reifezeugnis begann ich, im Sommersemester 1963 in Göttingen Physik zu studieren.

Im Anschluß an das Vordiplom absolvierte ich im Sommersemester 1966 das Fortgeschrittenen-Praktikum im III. Physikalischen Institut. Bevor ich im folgenden Wintersemester unter Professor Dr. Erwin Meyer mit der Anfertigung einer Diplomarbeit aus dem Gebiet der Physik der Hochpolymeren begann, erwarb ich mir in einem Praktikum am Deutschen Elektronen Synchrotron in Hamburg Kenntnisse auf dem Gebiet der elektronischen Meßtechnik.
Im Juli 1969 schloß ich die Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit mit dem Diplom ab.

Seitdem arbeite ich unter Professor Dr. Manfred R. Schroeder an vorliegender Dissertation.